# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 19 FÉVRIER 1951.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE JAVILLIER.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. Victor Weisskopf, Professeur à l'Institut technologique du Massachusetts, qui assiste à la séance.

MÉCANIQUE. — A propos de l'équation de Mathieu. Note (\*) de M. Jules Haag.

Étude de la stabilité des solutions périodiques d'une équation de Mathieu, munie de petits termes perturbateurs. Étude analogue pour des équations plus générales.

1. Dans une récente Note (¹), M. Minorsky étudie la stabilité de la solution périodique d'une équation de Mathieu munie de petits termes perturbateurs appropriés. Le problème ainsi envisagé est un cas particulier très simple de ma théorie générale de la synchronisation des oscillateurs linéaires (²). Je vais le reprendre, en le généralisant.

2. Soit l'équation

(1) 
$$\theta'' + \theta = \lambda [H(\theta, \theta') \cos \omega t + F(\theta, \theta')],$$

où à désigne un facteur constant positif, les fonctions H et F satisfaisant aux conditions générales indiquées dans le Mémoire précité. On démontre facilement que la synchronisation sous-harmonique est seule possible. Posons alors

(2) 
$$\omega\sqrt{1+\lambda\varepsilon}=N$$
, nombre entier.

Pour à suffisamment petit, les solutions périodiques sont déduites de l'équation

(3) 
$$W(y) = \frac{L^2 + M^2}{\Delta^2} = 1,$$

(\*) Séance du 12 février 1951.

(1) Comptes rendus, 231, 1950, p. 1417.

(2) Ann. Ec. Norm., (3), 64, p. 285; Ann. fr. de Chronom., 1947, p. 218.

662

avec

(4) 
$$L = -B\left(\frac{\varepsilon}{2} + P\right) + DQ, \qquad M = C\left(\frac{\varepsilon}{2} + P\right) - AQ, \qquad \Delta = AB - CD,$$

$$\left\{ -2\pi A y = \int_{0}^{2\pi} H \cos N\varphi \cos\varphi d\varphi, \qquad -2\pi B = \int_{0}^{2\pi} H \sin N\varphi \sin\varphi d\varphi, \right.$$

$$\left\{ -2\pi C = \int_{0}^{2\pi} H \cos N\varphi \sin\varphi d\varphi, \qquad -2\pi D y = \int_{0}^{2\pi} H \sin N\varphi \cos\varphi d\varphi. \right\}$$

Les fonctions P et Q sont ce que deviennent A et C pour N = 0 et H = F. On doit remplacer, sous le signe  $\int$ ,  $\theta$  par  $y \cos \varphi$  et  $\theta'$  par  $-y \sin \varphi$ , y étant supposé constant.

Les conditions de stabilité sont

(6) 
$$\Delta W'(y) > 0, \qquad \frac{d(Qy)}{dy} + \frac{y}{\Delta}(LI + MJ) < 0,$$

avec

(7) 
$$2\pi I = \int_0^{2\pi} \frac{\partial H}{\partial \theta'} \cos N \varphi \, d\varphi, \qquad 2\pi J = \int_0^{2\pi} \frac{\partial H}{\partial \theta'} \sin N \varphi \, d\varphi.$$

2. L'équation de Mathieu s'obtient pour  $H=\emptyset$ , F=0. La deuxième condition (6) n'est par vérifiée. Donc, les solutions périodiques sont instables; ce qui est d'ailleurs évident sur l'intégrale générale, qui contient un terme séculaire. Pour obtenir un mouvement périodique stable, il est nécessaire d'introduire une force perturbatrice dépendant de la vitesse et telle que la fonction Qy soit décroissante, ce qu'on obtient en particulier par les résistances passives.

On a C = D = 0. Pour que A et B ne soient pas nuls, il faut N = 2; on a alors A = B/y = 1/4; d'où

$$W(y) = 4(\varepsilon + 2P)^2 + 16 \frac{Q^2}{v^2}$$

S'il n'y a pas d'autres forces perturbatrices que les résistances passives, on a P = o; la fonction |Q|/y doit être croissante. Cela exige une résistance croissant plus vite que la vitesse. Par exemple, si elle vaut  $k\theta'^2$ , on a  $Q = (4ky^2 - 3\pi)$ . Il y a un mouvement stable si  $|\varepsilon| < 1/2$ .

On peut aussi introduire une force perturbatrice fonction de  $\theta$  et telle que P ne soit pas nul. Par exemple, si l'on a une résistance visqueuse de décrément logarithmique  $\lambda\delta$  et la force  $\lambda a\theta^3$ , on a

$$P = \frac{3ay^2}{-8}, \quad Q = -\frac{\delta y}{2\pi}.$$

Si  $a\varepsilon \leq 0$ , il y a un mouvement stable pour  $\varepsilon^2 + (\delta^2/\pi^2) < 1/4$ ; si  $a\varepsilon > 0$ , il suffit que  $\delta < \pi/2$ .

On retrouve la solution de M. Minorsky, avec d'autres notations (3), en faisant ci-dessus  $\varepsilon = 0$ .

4. On peut se demander s'il n'est pas possible de synchroniser avec la force synchronisante seule, c'est-à-dire en prenant F = 0, donc P = Q = 0. Supposons par exemple  $H = F(\theta) + G(\theta')$ . On démontre facilement que N doit être pair et que F et G doivent être des fonctions impaires.

Par exemple, pour N = 2 et  $H = \theta + \hat{a}(\theta^3 + k\theta'^3)$ , on obtient  $W = 4\epsilon^2 Z$ , avec

$$z = \frac{(2+z)^2 + 4k^2z^2}{[(1+z)(2+z) + k^2z^2]^2}, \qquad z = ay^2.$$

Une étude élémentaire des variations de Z montre que a et  $\varepsilon k$  doivent être < o. Si  $k^2 \ge 1/8$ , Z admet au maximum  $\alpha^2$ . Il y a un mouvement stable si  $1/2\alpha < |\varepsilon| < 1/2$ . Si  $k^2 = 1/8$ ,  $\alpha = \infty$ . Si  $k^2 > 1/8$ , Z a un minimum  $\alpha^2$  et deux discontinuités. Il y a un ou deux mouvements stables, suivant que  $|\varepsilon|$  est compris entre 1/2 et  $1/2\alpha$  ou extérieur à cet intervalle. On a d'ailleurs  $\alpha > 1$  pour  $k^2 > 0$ , 04 environ.

Et l'on peut trouver une infinité d'autres exemples analogues.

MICROBIOLOGIE. — Sur la conservation des propriétés antidotiques des complexes antagonistes à base de pénicilline, de streptomycine et de subtiline. Note (\*) de MM. Gaston Ramon, Rémy Richou et Claude Gerbeaux.

Dès nos premières recherches sur les complexes antagonistes, autrement dit sur les filtrats de culture des germes antagonistes, nous avons montré que ces complexes étaient résistants à la chaleur et à l'action d'une petite quantité de formol. Des expériences nous avaient, en effet, permis de nous rendre compte que les complexes à base de pénicilline, de streptomycine et de subtiline, additionnés de 1 pour 2000 de formol et chauffés pendant 30 à 45 minutes à 52-55° conservent leurs propriétés (¹) pendant plusieurs mois, de même que les solutions formolées et chauffées des substances purifiées correspondantes (²).

Il nous a été donné récemment de rechercher le pouvoir antidotique (3) d'un certain nombre de complexes préparés depuis plusieurs années, formolés à 1 pour 2000, chauffés 1/2 heure à 52° et conservés entre + 5 et + 10°, en

<sup>(\*)</sup> Le facteur p de cet auteur doit être < 0.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> G. RAMON et R. RICHOU, Comptes rendus, 221, 1945, p. 213; 222, 1946, p. 621; 222, 1946, p. 772.

<sup>(2)</sup> G. Ramon et R. Richou, Comptes rendus, 223, 1946, p. 368; 224, 1947, p. 429.

<sup>(3)</sup> Voir à ce propos, G. RAMON et R. RICHOU, Comptes rendus, 224, 1947, p. 509.

mettant en contact 100 doses minima hémolytiques de toxine staphylococcique et des quantités variables de complexes et en constatant la présence ou l'absence d'hémolyse dans ces mélanges additionnés, après un séjour de 6 heures à l'étuve à 37°, d'une goutte de globules rouges de Lapin.

Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus :

	Premier titrage.		Deuxième titrage		Premier titrage.		Deuxième titrage (18/1/51)
Numéro.	Date.	Pouvoir antidotique.	(18/1/51). Pouvoir antidotique.	Numéro.	Date.	Pouvoir antidotique.	Pouvoir antidotique.
Compl	exes antag	onistes à bas	e de pénicilline.	Com	plexes à l	ase de strej	otomycine.
5	16/ 3/46	+ 3+10	+ r- 3	58	23/ 6/48	80	+ 3-10
6	29/ 3/46	+ 3-10	+ 3-10	Ε	16/11/48	50	+ 3-10
7	1/ 4/46	+ 1- 3	+ 1- 3	G	3/ 2/49	80	+10-20
10	10/ 4/46	+ 3-10	+ 1- 3	Н	18/ 2/49	80	+10-20
11	17/ 4/46	+ 3-10	+ 3-10	4.M.	14/ 5/49	80	+10-20
12	17/ 4/46	+ 3 - 10	3	0	13/6 /49	150	+10-20
15	17/ 4/46	4-3-10	+ 3 - 10	R	13/ 6/49	45	+10-20
17	27/ 2/47	+10-20	+ 3-10	S	23/ 6/49	250	+10-20
21	12/ 5/47	+10-20	+ 3-10	. U	25/ 3/50	- 30	0
$22\dots 23\dots$	10/ 7/48	+ 3-10	0 +10-20	Co	mplexes	à base de s	ubtiline.
		7 7 .		125	2/ 9/47	30	0
Complexes à base de strep			tomycine.	127	2/ 9/47	350	+30-50
20	10/10/47	+ 1 - 3	+ 1 - 3	129	2/ 9/47	50	+ 3-10
22	10/10/47	+ 3-10	+ 1- 3	134	18/ 9/47	500	+30-50
23	10/10/47	30	+ 3-10	143	18/ 9/47	15	+ 3-10
24	10/10/47	+40-60	+ 1- 3	145	18/ 9/47		+30-50
25	10/10/47.	30	+ 3-10	201	20/12/48	80	+50-80
32	10/10/47	5	0	202	20/12/48	100	+ 3-10
56	8/12/47	40	+ 3-10	203	21/ 2/50	50	+20-30

On constate, à l'examen de ce tableau, que parmi les complexes examinés, certains dont le titre antidotique était particulièrement élevé, ont subi une baisse considérable, alors que d'autres dont le titre était nettement plus faible ont conservé une partie importante de ce pouvoir, à tel point que 1 cm³ de ces complexes se montre encore capable de neutraliser plusieurs centaines de doses minima hémolytiques de toxine staphylococcique.

Ces résultats montrent que ces complexes qui, comme nous l'avons établi antérieurement, peuvent être stabilisés, dans une certaine mesure et pendant plusieurs mois, grâce à l'action du formol et de la chaleur, ce qui rend leur utilisation particulièrement commode aussi bien pour le médecin que pour le vétérinaire, n'ont pas tous une durée de conservation indéfinie. Il faudra tenir compte de ces résultats lors de l'utilisation pratique des complexes dans la thérapeutique locale de certaines infections de l'Homme et des animaux. On sait, en effet, que les principes enzymatiques auxquels les propriétés anti-

dotiques semblent liées, exerçant localement leur activité sur les exsudats inflammatoires, sur les débris cellulaires, sur les agrégats purulents pour les décomposer, pour les dissocier, facilitent ainsi l'intervention des principes antibiotiques proprement dits.

M. Louis de Broglie présente à l'Académie une biographie de Louis-Jacques Thenard, par Paul Thenard, son fils, — tous deux Membres de l'Académie — qui vient d'être publiée avec une introduction de M. Georges Bouchard.

Cet Ouvrage, qui contient de nombreux détails sur la vie et les travaux de Louis-Jacques Thenard, présente un haut intérêt pour l'histoire des Sciences et celle de l'Académie pendant le début du siècle dernier. Il rappelle également la fondation de la Société de secours des Amis des sciences.

M. Albert Pérard fait hommage à l'Académie du volume des Procès-Verbaux du Comité International des Poids et Mesures, session 1950.

Laissant de côté les nombreuses questions d'administration-intérieure, M. Pérard signale les points suivants fixés dans ces Procès-Verbaux :

La valeur la plus probable du volume du kilogramme d'eau pure, courante, privée d'air, à 4°, sous la pression atmosphérique normale, a été arrêtée à 1 dm³,000 028.

Renseignement sera pris auprès des astronomes des divers pays sur l'opportunité d'abandonner les unités de longueur non métriques, telles que le parsec, l'année-lumière, au profit d'unités multiples décimaux 10<sup>12</sup>, ou même 10<sup>24</sup> du mètre.

L'enquête prescrite en 1948 par la Conférence Générale des Poids et Mesures concernant l'admission universelle d'un même système pratique d'unités de mesure s'est poursuivie, et sa limite a été fixée à la fin de la présente année, pour discussion au Comité de 1952 et conclusion à la Conférence Générale de 1954.

Les symboles J pour le joule et sr pour le stéradian ont complété la liste publiée il y a deux ans.

En adoptant le joule comme unité de quantité de chaleur, la Conférence Générale de 1948 avait marqué la nécessité de constituer une table qui présente les valeurs les plus précises que l'on puisse tirer des expériences sur la chaleur spécifique de l'eau en joule par degré. Cette table a été élaborée par le Professeur W. J. de Haas entre 0 et 100°; elle figure en annexe.

Sous les auspices du Comité International a été constitué un Comité de Métrologie Pratique et Légale, dont M. Jacob, Directeur du Service de la Métrologie en Belgique, a été nommé Président.

Les Institutions nationales du Japon qui auront à nommer des délégués aux Comités Consultatifs du Comité International seront : pour l'électricité et pour la photométrie, le Laboratoire Électrotechnique de Tokyo, et pour la thermométrie, le " Central Inspection Institute of Weights and Measures".

En annexe sont portées une Note de M. H. Barrell et une de W. Kösters et M. E. Engelhard sur les avantages des raies d'éléments monobares, mercure ou krypton, en vue de l'adoption ultérieure éventuelle d'une longueur d'onde lumineuse comme étalon de longueur.

La question d'une modification possible de la valeur normale de la gravité, 980,665 cm/s2, avait été soulevée par le Président du Comité Météorologique International, M. N. K. Johnson, dans une lettre au Président du Comité International des Poids et Mesures, M. J. E. Sears. La valeur précédente avait été adoptée autrefois par le Bureau International, dès le début de ses travaux pour les réductions de ses observations; c'était une valeur approchée de la gravité au niveau de la mer et à la latitude de 45°. En 1913 déjà, la Cinquième Conférence Générale, consciente de ce que ce nombre était déjà erroné (d'une cinquantaine de milligals) comme valeur de go, 45, l'avait cependant conservé comme valeur conventionnelle du « g normal ». A l'occasion de la session 1950 du Comité International des Poids et Mesures, a été convoquée une réunion comprenant, non seulement les Membres intéressés de ce Comité, mais encore des délégués de l'Organisation Météorologique Internationale, de l'Association Internationale de Géodésie, et de l'Union Internationale de Physique Pure et Appliquée, sous la présidence du Professeur M. Dehalu, géodésien belge, Secrétaire du Comité International.

Quoique dans l'idée des organisateurs la réunion dût avoir pour but seulement de confronter les divers points de vue, il s'est trouvé qu'après la discussion les opinions s'avérèrent si convergentes qu'on peut considérer comme définitive, au moins actuellement, la conclusion d'après laquelle il n'y a pas de raison sérieuse pour modifier la valeur ci-dessus, purement conventionnelle.

Tous les documents qui se rapportent à cette question importante sont donnés en annexe du volume des Procès-Verbaux.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. Albert Caquot: Marius Duriez, Traité de matériaux de construction, Tomes I et II;

par M. Charles Dufraisse: Université de Lyon. Journée Victor Grignard, 13 mai 1950.

### DÉSIGNATIONS.

Le Doven de la Faculté des Sciences de Paris, Président de la Commission d'étude interministérielle chargée de réviser et de coordonner les programmes des classes de préparation aux grandes Écoles scientifiques, invite l'Académie, conformément à l'arrêté du 28 mars 1949, à lui désigner deux de ses Membres qui feront partie de cette Commission.

Il exprime en outre le désir que des suppléants appartenant à des disciplines différentes soient adjoints à ces deux délégués.

Sont désignés: comme délégués: MM. Gaston Julia et Pierre-Paul Grassé; comme suppléants: MM. Jean Chazy, Pierre Jolibois, Georges Darrieus, Paul Fallot, Louis Leprince-Ringuet et Maurice Roy.

#### CORRESPONDANCE.

M. Gottlieb Fluckiger, élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale, adresse ses remercîments à l'Académie.

L'Académie est informée de la réunion à Londres, du 29 août au 11 septembre 1951, du VIII Congrès international du froid.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance:

1º Annuaire astronomique et météorologique Camille Flammarion, publié par l'Observatoire de Juvisy.

2° Georges Bouchard. Un organisateur de la Victoire. Prieur de la Côte-d'Or, membre du Comité du Salut public.

3º Henri Gaussen et A. Vernet. Carte des précipitations, publiée par le Gouvernement tunisien. Tunisie au 500000°, 2 cartes.

THÉORIE DES NOMBRES. — Sur les approximations diophantiennes linéaires P-adiques. II. Existence de systèmes remarquables. Note (\*) de M<sup>III</sup> ÉLISABETH LUTZ, présentée par M. Paul Montel.

Nous utilisons les notations, définitions et résultats d'une Note antérieure ('). Nous considérons un système linéaire canonique

$$L_{j}(x) = x_{j} + \sum a_{ij} x_{p+l}$$
  $(1 \leq j \leq p, 1 \leq i \leq q, a_{ij} \in E_{P}),$ 

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 587.

de signature  $(p, n), p + q = n, L(x) = \text{Max} |L_j(x)|_P$ ,  $\lambda$  désigne toujours un entier rationnel  $\geq 1$ . Nous écrirons  $L_j(x, a), L(x, a)$  quand nous voudrons mettre en évidence le système des coefficients  $a = (a_{ij}) \in \mathbb{E}_P^{pq}$ .

$$L(x+x^{(0)}) \prec \prec \varphi(\lambda) \quad [\operatorname{resp} L(x+x^{(0)}) \prec \varphi(\lambda)]$$

signifiera que pour tout  $\lambda$  assez grand (resp. pour une infinité de  $\lambda$ ) il y a une solution en  $x \in \mathbb{Z}^n$  à  $L(x+x^{(0)}) \leq P^{-\lambda}$ ,  $H(x) \leq \varphi(\lambda)$ , avec en outre  $x \neq 0$  dans le cas homogène  $(x^{(0)} \neq 0)$ ;  $L(x+x^{(0)}) \succ \varphi(\lambda)$  [resp  $L(x+x^{(0)}) \succ \varphi(\lambda)$ ] est la négation de  $L \prec \varphi(\lambda)$  [resp  $L \prec \varphi(\lambda)$ ]. Un système de coefficients a, ou le système linéaire  $L_j(x, a)$  sera dit *libre* s'il n'existe aucune relation entière algébrique à coefficients entiers rationnels entre les  $a_{ij}$ , pur s'il n'existe pas de système canonique  $L_j(x')$  à coefficients dans  $Q_p$  avec n'  $p'^{-1} \geq np^{-1}$  qui soit subordonné à  $L_j(x)$  [subordonné signifiant qu'il existe une substitution linéaire et homogène à coefficients dans  $E_p$ , x = T(x'), telle que L(T(x')) = 0 définisse dans  $Q_p^n$  la même variété que L'(x') = 0].

En prenant pour  $a_{ij}$  des nombres algébriques convenables appartenant à  $E_p$  on voit qu'il existe pour chaque signature (p, n),  $1 \leq p < n$  des systèmes tels que pour un c convenable  $L(x) \succ c P^{\lambda pn^{-1}}$  (systèmes complètement réguliers).

On démontre que pour toute signature et quelle que soit la fonction  $\varphi(\lambda) \geq 0$ ,  $\varphi(\lambda)$  tendant vers  $+\infty$  avec  $\lambda$ , il existe des systèmes libres tels que  $L(x, a) \prec \varphi(\lambda)$  et même plus la propriété est encore vraie si on impose aux solutions d'être prises dans un sous-ensemble infini donné de  $Z^n$ , les points a pour lesquels le système  $L_j(x, a)$  jouit de ces propriétés sont partout denses dans  $E_P^{pq}$  et ont la puissance du continu.

Étant donné une fonction  $\varphi(\lambda) > 0$  tendant vers  $+\infty$  avec  $\lambda$ , on pourra construire une suite de points  $a^{(h)} \in E_p^{pq}$  et une suite de points  $x^{(h)} \in Z^n$ , avec  $H(x^{(h)}) < H(x^{(h+1)})$ ,  $L(x^{(h)}, a^{(h)}) = 0$  et une suite d'ensembles  $D_h \in E_p^{pq}$  définis par

$$\mathrm{L}(x^{(h)},\,a) < \mathrm{P}\,\exp(-^{-1}\phi(\mathrm{H}(x^{(h+1)}))), \qquad \mathrm{Max}\,|\,a_{ij} - a_{ij}^{(h)}\,|\,\mathrm{P} < c_h(c_h \to \mathrm{o}\,\,\mathrm{avec}\,\,h^{-1}),$$

tels que  $D_{h+1} \subset D_h$ , et cela de façon que l'on puisse assurer que le point a commun aux  $D_h$  soit libre pour  $1 \leq p < n \cdot 2^{-1}$  et pur pour  $p \leq 2 (n-1) 3^{-1}$ , par une méthode analogue à celle employée pour les problèmes correspondants réels (2). On en déduit :

Etant donné une fonction  $\varphi(\lambda)$  à valeurs réelles > 0, tendant vers  $+\infty$  avec  $\lambda$ , on peut trouver un système  $L_j(x)$  libre [resp. pur] tel que  $L(x) \prec \varphi(\lambda)$  pour toute signature (p,n) telle que  $1 \leq p < n \cdot 2^{-1}$  [resp.  $1 \leq p \leq 2(n-1)3^{-1}$ ] de tels systèmes seront appelés hypersinguliers si  $\varphi(\lambda)$   $P^{-\epsilon\lambda}$  tend vers 0 avec  $\lambda^{-1}$  pour tout  $\epsilon > 0$ .

Appelons système associé d'un système  $\mathrm{L}_j(x) = x_j + \Sigma \, a_{ij} x_{p+i}$  de signa-

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 887-888.

ture (p, n) le système  $M_i(y) = y_{p+i} - \sum a_{ij}y_j$  de signature (q, n) et posons  $M(y) = Max |M_i(y)| P$ , on a l'identité

$$\Sigma L_i(x) y_i + \Sigma M_i(y) x_{p+i} = x_1 y_1 + \ldots + x_n y_n,$$

donc pour tout x et tout  $y \in \mathbb{Z}^n$  avec  $xy \neq 0$  on a

$$\operatorname{Max}\left(\mathrm{L}(x),\,\mathrm{M}(y)\right) \geq (n\,\mathrm{H}(x)\,\mathrm{H}(y))^{-1}.$$

On en déduit que si  $L(x) \leq P^{-\lambda}$ ,  $o < H(x) \leq c$   $P^{\lambda pn^{-1}}$  a une solution en  $x \in \mathbb{Z}^n$ , alors  $M(y) \leq P^{-\lambda}$ ,  $o < H(y) \leq (n c)^{(n-4)^{-1}}$   $P^{\lambda qn^{-4}}$  a aussi une solution en  $y \in \mathbb{Z}^n$ . En effet : supposons l'énoncé faux, il y aurait alors n solutions linéairement indépendantes en  $y \in \mathbb{Z}^n$  à  $M(y) \leq P^{-\lambda}$ ,  $o < H(y) < (n c)^{-1}$   $P^{\lambda qn^{-4}}$ , on peut donc en trouver une, soit  $y^{(4)}$  telle que  $x^{(4)}$   $y^{(4)} \neq 0$  pour  $x^{(4)} \in \mathbb{Z}^n$  solution de  $L(x) \leq P^{-\lambda}$ ,  $o < H(x) \leq c$   $P^{\lambda pn^{-4}}$ , dont on a supposé l'existence, donc  $n H(x^{(4)}) H(y^{(4)}) \geq P^{\lambda}$  par (1), ce qui est en contradiction avec les inégalités sur  $H(x^{(4)})$ ,  $H(y^{(4)})$ . Il en résulte qu'un système et son associé sont en même temps réguliers (resp. complètement réguliers).

En considérant un système ayant un associé convenable et en tenant compte du résultat de l'alinéa précédent, on démontre que pour  $n.2^{-1} il existe des systèmes libres de signature <math>(p, n)$  tels que  $L(x) \prec \varphi(\lambda) P^{\lambda(p-1)(n-1)^{-1}}$ ,  $\varphi(\lambda)$  désignant une fonction arbitraire tendant vers  $+\infty$  avec  $\lambda$ .

On voit ainsi, en particulier, qu'on a obtenu pour toute signature (p, n) différente de (1, 2) des systèmes purs singuliers (c'est-à-dire non réguliers) et même fortement singuliers [c'est-à-dire tels que pour un  $\varepsilon > 0$  convenable  $L(x) \prec \prec P^{\kappa[pn-1-\varepsilon]}$ ]. On peut d'ailleurs préciser que les points représentatifs  $(a_{ij})$  de tels systèmes sont partout denses dans  $E_p^{pq}$ . Mais comme Mahler l'a déjà remarqué tous les systèmes de signature  $(1, 2) x_1 + ax_2$  purs (à savoir a irrationnel) sont réguliers (3), de sorte que l'existence de systèmes singuliers est tranchée pour toutes les signatures.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Une généralisation de la précision logarithmique de M. S. Mandelbrojt. Note de M. Ferran Sunyer 1 Balaguer, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans une Note antérieure (¹) j'ai donné avec d'autres résultats, une généralisation de la représentation d'une fonction avec une précision logarithmique définie par M. Mandelbrojt. Je donnerai ici une nouvelle générali-

<sup>(3)</sup> K. Mahler, Math. B. Zutphen, 7, 1938, p. 5.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 18-20. Je signale que dans cette Note il y a quelques fautes d'impression; on doit lire L, M et  $\mathcal{R}$ , au lieu respectivement de  $\mathfrak{L}$ ,  $\mathfrak{M}$  et  $\mathfrak{A}$ ; de plus dans la seconde formule (1) c doit être en majuscule et dans le théorème III le D doit être toujours  $\overline{D}^*$ .

sation, dans une autre direction et telle que la conclusion du théorème fondamental de S. Mandelbrojt (²) et les conclusions des théorèmes de ma Note citée, restent presque les mêmes. Lorsque nous emploierons une notation sans la définir, sa définition sera celle de Mandelbrojt (²) ou celle de ma Note (¹).

Si dans la définition donnée dans (i) l'expression borne est remplacée par

l'expression borne, avec  $l > 2\pi \overline{D}^*$ , on obtient

et nous dirons que les  $\varphi_m(s)$ , avec  $m \geq n$ , représentent F(s) dans  $\Delta$  avec la quasi-précision logarithmique  $p_n(\sigma)$ . Avec cette définition on peut énoncer le théorème suivant :

Théorème. — Mêmes hypothèses I et II que dans la forme B du théorème F de Mandelbrojt (2), avec, en outre :

Hypothèse III. — Cette hypothèse diffère de l'hypothèse III du théorème I de ma Note citée (¹) par le fait que la précision logarithmique est remplacée par la quasi-précision logarithmique.

Conclusion. — La conclusion diffère de la conclusion du théorème I de la Note antérieure (1) par le fait que dans  $\beta$  l'expression des polynomes  $\psi_m(s)$  doit être remplacée par

$$\psi_m(s) = \sum_{k=1}^m (a_k^{(m)} e^{-\lambda_k s} + b_k^{(m)} e^{\lambda_k s}),$$

avec  $b_n^{(m)} = 0$ , où n est le nombre entier déterminé comme dans (1).

Évidemment, on peut effectuer aussi dans le théorème II de (¹) les mêmes changements que nous venons de faire pour le théorème I. D'ailleurs, si dans le théorème III de la même Note la précision logarithmique est remplacée par la quasi-précision logarithmique, on doit supposer, afin que la conclusion reste valable, que la suite  $\{s_i\}$  satisfait à  $\overline{\lim} \mathcal{R}(s_i) = +\infty$  et à  $\underline{\lim} \mathcal{R}(s_i) = -\infty$  au lieu de satisfaire à  $\underline{\lim} \mathcal{R}(s_i) = -\infty$ .

Le changement dans la définition des  $\psi_m(s)$  (et aussi celui de la propriété de la suite  $\{s_i\}$ ) provient du fait qu'une fonction F(s) représentée dans  $\Delta$  avec une quasi-précision logarithmique, peut ne pas être bornée dans  $\Delta$ ; tandis que si F(s) est représentée dans  $\Delta$  avec une précision logarithmique, la fonction F(s) est bornée dans  $\Delta$ .

Remarque. — Lorsque, quel que soit k, les  $d_k^{(m)}$  sont indépendants de m pour  $m \geq k$ ; c'est-à-dire lorsque les  $\varphi_m(s)$  sont les sommes successives d'une même série, la quasi-précision logarithmique nous permet de parler de séries quasi asymptotiques.

<sup>(2)</sup> Ann. Éc. Norm. Sup., (3), 63, 1946, p. 351-378.

2. On peut aussi généraliser les résultats antérieurs en prenant pour les polynomes  $\varphi_m(s)$  des expressions

$$\varphi_m(s) = \sum_{k=1}^m (d_k^{(m)} e^{-h_k s} + h_k^{(m)} e^{h_k s}).$$

On voit que ce changement, pour la précision logarithmique, ne serait pas une vraie généralisation, car il résulte que, dans ce cas, on pourrait prendre les  $h_k^{(m)} = 0$ , sauf, au plus, pour un nombre fini de valeurs de k, et encore, pour ces valeurs, les  $h_k^{(m)}$  sont indépendants de m pour  $m \geq k$ . Par contre, pour la quasiprécision logarithmique, les  $h_k^{(m)}$  peuvent garder toute leur généralité.

De plus, on peut généraliser la quasi-précision logarithmique dans le même sens que Mandelbrojt (3) généralise la précision logarithmique, c'est-à-dire on peut supposer que les  $\lambda_k$  peuvent être des nombres complexes. Je crois qu'il est intéressant de signaler qu'avec cette généralisation, dans le théorème III de ma Note (4) et afin que la conclusion reste valable, il faut imposer à la suite  $\{s_i\}$ , des conditions où interviennent en plus des parties réelles des  $s_i$  ses parties imaginaires.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les courbes définies par les équations différentielles. Note de M. Norman Louis Rabinovitch, présentée par M. Jean Chazy.

L'auteur indique, en annexe à la théorie des centres, deux points singuliers au voisinage desquels existe une intégrale uniforme de développement formel simple, et dont l'un est un foyer, tandis que les courbes intégrales présentent autour de l'autre une allure plus compliquée.

Poincaré a considéré (†) l'équation différentielle du premier ordre entre x et y

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y},$$

où les fonctions X et Y sont holomorphes et nulles au point singulier x = 0, y = 0, et ont pour termes linéaires y et -x. A l'équation (1) on peut associer l'équation aux dérivées partielles

$$X\frac{\partial F}{\partial x} + Y\frac{\partial F}{\partial y} = 0.$$

En prenant pour X, Y et F des séries ordonnées suivant les puissances

<sup>(3)</sup> Analyse harmonique (Coll. Int, du C. N. R. S., nº 15, 1949, p. 85-91).

<sup>(1)</sup> Journal de Mathématiques, 4° série, 1, 1885, p. 181-193. Voir aussi Chazy, ibid., 9° série, 15, 1936, p. 418, et Comptes rendus, 221, 1945, p. 7.

croissantes de x et y, on a

(3) 
$$F = x^2 + y^2 + F_3 + \ldots + F_n + \ldots,$$

 $F_n$  désignant un polynome homogène de degré n en x et y. Poincaré montre qu'on peut calculer les polynomes  $F_n$  si certaines conditions sont satisfaites. Si l'on n'est jamais arrêté dans le calcul des  $F_n$ , Poincaré a démontré la convergence du développement (3) dans le cas oû X et Y sont holomorphes, et cette convergence est une condition nécessaire et suffisante pour que le point singulier soit un centre.

Il peut y avoir intérêt à savoir si l'on peut appliquer la méthode de Poincaré dans le cas où les fonctions X et Y ne sont pas holomorphes en x = 0, y = 0, mais admettent des dérivées continues de tous les ordres.

Considérons un système d'équations de la forme

$$\frac{dx}{dt} = y + f(x, y), \qquad \frac{dy}{dt} = -x + g(x, y),$$

où f et g ne sont pas holomorphes, mais admettent des dérivées continues de tous les ordres, et d'autre part admettent des développements formels en séries entières en x et y commençant par des termes de degré 2 au moins. Cherchons pour un tel système une intégrale F développable sous la forme (3).

Soit par exemple le système

(4) 
$$\frac{dx}{dt} = y + x e^{-\frac{1}{x^3 + y^2}} = X, \quad \frac{dy}{dt} = -x + y e^{-\frac{1}{x^2 + y^2}} = Y.$$

Dans ce système, les développements formels des seconds membres X et Y se réduisent à y et -x, parce que les termes de degré supérieur à 1 sont égaux à zéro. Par conséquent, les conditions de Poincaré sont satisfaites, et l'on a pour intégrale de l'équation (2)

$$F = x^2 + y^2$$
.

Mais, en éliminant t entre les équations (4), nous obtenons l'équation transformée en coordonnées polaires

$$\frac{dr}{d\theta} = -re^{-\frac{1}{r^2}}.$$

Ainsi le signe de  $dr/d\theta$  est négatif, et, quand  $\theta$  croît, r décroît, et a une limite positive ou nulle. Si la limite de r était la quantité positive a, les courbes intégrales se rapprocheraient indéfiniment de la circonférence r=a. Cette circonférence serait elle-même une courbe intégrale, comme il est bien connu (2), et la dérivée  $dr/d\theta$  devrait s'annuler sur cette courbe, ce qui n'a pas

<sup>(2)</sup> Voir par exemple Perron, Mathematische Zeitschrift, 16, 1923, p. 287.

lieu. Par suite la limite de r est nulle, et le point singulier est un foyer : comme il résulte aussi de l'intégrale donnant la fonction  $\theta(r)$ .

Un autre exemple va montrer une autre possibilité. Soient les deux équations

$$\frac{dx}{dt} = y + x e^{-\frac{1}{x^2 + y^2}} \sin \frac{1}{x^2 + y^2} = X, \qquad \frac{dy}{dt} = -x + y e^{-\frac{1}{x^2 + y^2}} \sin \frac{1}{x^2 + y^2} = Y,$$

où les conditions de Poincaré sont encore satisfaites. La courbe correspondante a pour équation en coordonnées polaires

$$\frac{dr}{d0} = -r e^{\frac{1}{r^2}} \sin \frac{1}{r^2}.$$

Pour les valeurs  $r = (1/\sqrt{n\pi})$  (n = 1, 2, 3, ...), les courbes intégrales sont des circonférences dont le centre est l'origine. Entre deux circonférences consécutives, les courbes intégrales sont asymptotes à l'une et à l'autre de ces circonférences, car la dérivée  $dr/d\theta$  est toujours négative ou toujours positive. Si l'on considère deux intervalles consécutifs, les sens d'enroulement sont opposés. Une telle circonstance n'est pas possible quand X et Y sont holomorphes.

Ainsi l'on voit que d'autres formes des courbes intégrales apparaissent quand les fonctions X et Y ne sont pas holomorphes, même lorsqu'elles satisfont aux conditions de Poincaré.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur les fonctions fuchsiennes de deux variables complexes. Note de M. MICHEL HERVÉ, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note considère un groupe fuchsien  $\gamma$  de la première famille dans un domaine D borné à deux dimensions complexes, et montre, au sujet du nombre maximum d(m) de fonctions fuchsiennes de dimension m linéairement indépendantes, que  $d(m)/m^2$  a une limite finie et non nulle pour m infini.

Notations. — z = (x, y) désigne un point de D, z' = f(z) un automorphisme de D, Df(z)/Dz son déterminant fonctionnel; un groupe  $\gamma$  discontinu d'automorphismes de D est dit de la première famille s'il existe un compact  $F \subset D$  tel que D soit réunion des f(F) pour  $f \in \gamma$ ; une fonction fuchsienne de dimension m relative à  $\gamma$  est une fonction  $\theta_m(z)$  holomorphe sur D telle que

$$\theta_m[f(z)] \equiv \theta_m(z) \left[ \frac{\mathrm{D}f(z)}{\mathrm{D}z} \right]^{-m} \quad \text{pour } f \in \gamma.$$

Une Note précédente (1) a montré que  $\lim_{m=\infty} [d(m)/m^2] < +\infty$ ; d'autre part  $\lim_{m=\infty} [d(m)/m^2] > 0$  puisque l'on peut trouver, relativement à  $\gamma$ , deux

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 226, 1948, p. 462.

fonctions automorphes algébriquement indépendantes. L'étude de d(m) par la méthode employée pour une variable par Poincaré  $\binom{2}{2}$  paraît difficile; la méthode ci-dessous suit une tout autre voie.

Lemme 1. — Les automorphismes appartenant à  $\gamma$  qui laissent fixes des points de F sont en nombre fini; chacun d'eux compte la transformation identique parmi ses itérés.

Soit alors q le plus petit entier tel que tout automorphisme de  $\gamma$  laissant au moins un point fixe ait la transformation identique pour  $q^{\text{ième}}$  itéré.

Lemme 2. — Étant donné un compact  $F_1 \subset F$  ne contenant de point fixe d'aucun automorphisme de  $\gamma$ , il existe un nombre  $k_0(F_1)$  tel que, pour  $a \in F_1$  et  $k \geq k_0(F_1)$ , on puisse trouver une fonction fuchsienne de dimension k non nulle en a. Même conclusion pour F lui-même en prenant  $k \geq k_0$  et k multiple de q.

Par suite : étant donné l'ensemble fini  $E \subset F[\text{resp.}]$  : une variété analytique V dans D], pour  $k \geq k_0$  et k multiple de q, on peut trouver une fonction fuchsienne de dimension k ne s'annulant en aucun point de E[resp.] : ne s'annulant sur  $F \cap V$  qu'en un nombre fini de points].

Lemme 3. — Pour  $k \ge k_0$  et k multiple de q, on peut trouver une fonction fuchsienne  $\alpha(z)$  de dimension k telle que  $\alpha = (\partial \alpha | \partial x) = (\partial \alpha | \partial y) = 0$  n'ait lieu sur k qu'en un nombre fini de points (donc n'ait lieu sur k qu'en des points isolés).

Étant donné les dimensions k,  $k_1$ ,  $k_2$  au moins égales à  $k_0$  et multiples de q, on peut alors choisir successivement les fonctions fuchsiennes suivantes :  $\alpha(z)$ , de dimension k, fournie par le lemme 3;  $\alpha_1(z)$  de dimension  $k_4$ , telle que  $\alpha = \alpha_1 = 0$  n'ait lieu sur F qu'en un nombre fini de points;  $\alpha_2(z)$ , de dimension  $k_2$ , ne s'annulant en aucun de ces points. On obtient des fonctions fuchsiennes linéairement indépendantes de dimension m en réunissant :

1° les produits par  $\alpha$  de fonctions fuchsiennes  $\theta_{m-k}$  choisies linéairement indépendantes;

2° les produits par  $\alpha_1$  de fonctions fuchsiennes  $\theta_{m-k_1}$  choisies de manière que  $\alpha\theta + \alpha_1\theta_4 \equiv 0$ , entre des combinaisons linéaires  $\theta$  des  $\theta_{m-k}$  et  $\theta_1$  des  $\theta_{m-k_1}$ , entraîne la nullité des coefficients de la deuxième combinaison; or, par hypothèse,  $\alpha = \alpha_1 = 0$  n'a lieu dans D qu'en des points isolés, les fonctions  $\alpha$  et  $\alpha_1$  sont premières entre elles en chacun de ces points,  $\theta_1/\alpha$  est holomorphe sur D et est une fonction fuchsienne de dimension  $m-k-k_1$ ;

 $3^{\circ}$  les produits par  $\alpha_2$  de fonctions fuchsiennes  $0_{m-k_2}$  choisies de manière que  $\alpha\theta + \alpha_1\theta_1 + \alpha_2\theta_2 \equiv 0$ , entre des combinaisons linéaires  $\theta$  des  $\theta_{m-k}$ ,  $\theta_4$  des  $\theta_{m-k_4}$ ,  $\theta_2$  des  $0_{m-k_2}$ , entraîne la nullité des coefficients de la troisième combinaison (et par suite des deux autres); or, par hypothèse,  $\alpha = \alpha_4 = \alpha_2 = 0$  n'a lieu en

<sup>(2)</sup> Acta math., 1, 1882, p. 193 ou OEuvres, 2, p. 169, § 6.

aucun point; comme D est un domaine d'holomorphie (\*), on peut trouver (\*) les fonctions  $\beta$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  holomorphes sur D telles que  $\alpha\beta + \alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 \equiv 1$ ; alors  $\alpha\theta + \alpha_1\theta_1 + \alpha_2\theta_2 \equiv 0$  entraîne  $\theta_2 \equiv \alpha(\beta\theta_2 - \beta_2\theta) + \alpha_4(\beta_1\theta_2 - \beta_2\theta_4)$ ; la fonction  $\phi \equiv \beta_4\theta_2 - \beta_2\theta_4$  vérifie

$$\varphi[f(z)] = \varphi(z) \left[ \frac{\mathrm{D}f(z)}{\mathrm{D}z} \right]^{-m+k_1+k_2} \quad \text{pour } f \in \gamma \quad \text{ et } \quad \alpha(z) = 0.$$

Si, en outre,  $m-k_1-k_2 < 0$ , cette propriété entraîne  $\varphi = 0$  en tout point où  $\alpha = 0$ ; par hypothèse (lemme 3), les facteurs irréductibles de  $\alpha$  en un tel point sont tous distincts; ainsi  $\varphi/\alpha$  est holomorphe sur D, ainsi que  $\theta_2/\alpha$ , qui est une fonction fuchsienne de dimension  $m-k-k_2$ . Finalement, pour  $k, k_4$ ,  $k_2$  multiples de q et au moins égaux à  $k_0$  et  $m-k_1-k_2< 0$ , en posant

$$d'(m) = d(m) - d(m \to k),$$

on a obtenu

$$d'(m) \ge d'(m-k_1) + d'(m-k_2).$$

En particulier, pour  $k_1 \ge k_0$  et  $k_1$  multiple de q,  $d'(nk_1-1) \ge n d'(k_1-1)$ , d'où l'existence de  $\lim_{n=\infty} [d'(nq-1)/n]$ , puis de  $\lim_{n=\infty} [d(nq-1)/n^2]$ , enfin de  $\lim_{n=\infty} [d(m)/m^2]$ .

ANALYSE FONCTIONNELLE. — Enveloppes d'opérateurs hermitiens bornés.

Note de M. André Régnier, présentée par M. Joseph Pérès.

Utilisant un théorème de la théorie des groupes ordonnés, dont on donne une démonstration, on montre l'existence d'une structure de treillis pour des ensembles d'opérateurs hermitiens commutant deux à deux.

Tous les groupes considérés sont abéliens. Un groupe est dit ordonné s'il existe entre certains de ses éléments une relation  $a \subset b$  (a plus petit que b), avec les propriétés : I.  $a \subset a$  toujours vrai; II.  $a \subset b$  et  $b \subset a$  ensemble impliquent a = b; III.  $a \subset b$  et  $b \subset c$  ensemble impliquent  $a \subset c$ ; IV.  $a \subset b$  implique pour tout  $x: x + a \subset x + b$ . Les éléments x tels que  $o \subset x$  sont dits positifs. On montre que  $a \subset b$  est équivalent à  $a \subset b \subset a$  et à  $a \subset b \subset a$ . Un élément est dit enveloppe inférieure d'un couple a, b et est noté  $a \cap b$  lorsque :  $a \subset a$  et  $a \subset b$  ensemble équivalent à  $a \subset a \cap b$ . De même on a une enveloppe supérieure  $a \cup b$  si : VI.  $a \subset x$  et  $a \subset a$  ensemble équivalent à  $a \cup b \subset x$ . Un groupe est dit réticulé si tout couple d'éléments possède une enveloppe inférieure et une enveloppe supérieure.

<sup>(3)</sup> C. L. Siegel, Analytic functions of several complex variables, Princeton, 1950 (Chap. 10).

<sup>(4)</sup> H. CARTAN, Bull. Soc. Math. Fr., 78, 1950, p. 29 (Chap. 8).

On examine les conditions sous lesquelles un groupe ordonné est réticulé. A ce sujet une remarque est essentielle : Si par un couple déterminé a, b l'enveloppe inférieure  $a \cap b$  existe, on voit d'après IV et V que les quatre propositions suivantes sont équivalentes :  $1^{\circ}$   $u \subset a + x$  et  $u \subset b + x$ ;  $2^{\circ}u - x \subset a$  et  $u - x \subset b$ ;  $3^{\circ}u - x \subset a \cap b$ ;  $4^{\circ}u \subset x + (a \cap b)$ . Donc pour tout x l'enveloppe inférieure de x + a et x + b existe et est égale à  $x + (a \cap b)$ . On a un résultat analogue avec l'enveloppe supérieure. On peut alors démontrer ce théorème  $\binom{4}{2}$ .

Pour qu'un groupe ordonné soit réticulé il faut et il suffit que a  $\cup$  o soit défini pour tout élément a. Il suffit de poser

$$a + \lceil (b-a) \cup o \rceil = a \cup b$$
 et  $b - \lceil (b-a) \cup o \rceil = a \cap b$  (2).

Deux éléments d'un groupe ordonné seront dits disjoints si leur enveloppe in férieure existe et est nulle. Cela implique qu'ils sont positifs. Dans un groupe réticulé on peut toujours écrire  $a = (a \cup o) + (a \cap o) = (a \cup o) - (-a \cup o)$  et posant  $a \cup o = a^+, -a \cup o = a^-$ , on a  $a = a^+ - a^-$  avec  $a^+$  et  $a^-$  disjoints (2). Montrons que réciproquement si tout élément d'un groupe ordonné est égal à la différence de deux éléments disjoints, le groupe est réticulé. Il suffit de prouver pour tout a l'existence de  $a \cup o$ . Notre hypothèse est  $a = a^+ - a^-, a^+ \cap a^- = o$ . Pour tout u on a donc

$$u - a^+ = u - a^+ + (a^+ \cap a^-) = (u - a^+ + a^+) \cap (u - a^+ + a^-) = u \cap (u - a).$$

Il en résulte que o  $\subset u$  et  $a \subset u$  ensemble équivalent à o  $\subset u \cap (u - a)$ , donc à  $a^+ \subset u$ . On a donc bien une enveloppe supérieure égale à  $a^+$ .

Considérons maintenant un espace de Hilbert H, séparable ou non, et une famille G d'opérateurs hermitiens bornés telle que si elle contient un opérateur, elle contient aussi tous les hermitiens bornés qui commutent avec lui et ceux-là seulement. G est un groupe pour l'addition, car zéro commute avec tout borné, -h commute avec h, et si g commute avec h, g+h commute aussi avec h. Comme un borné est complètement défini par sa forme F(x) = (x, hx), G est ordonné par la relation  $(x, hx) \leq (x, gx)$  pour tout x (3).

Tout hermitien borné possède une décomposition spectrale. Il en résulte que pour tout h de G il existe trois variétés fermées conservées par h, deux à deux orthogonales, dont la somme est H et telles que (x, hx) est positive dans la première  $V_4$ , négative dans la seconde  $V_2$ , et nulle dans la troisième  $V_3$ , Si P est l'opérateur de projection sur  $V_4$  et Q celui sur  $V_2$  on a

$$h = hP + hQ = hP - (-hQ).$$

<sup>(1)</sup> Cf. G. Birkhoff, Lattice theory (American Math. Soc. Coll. Publ., 26, 26 édit., 1949, Chap. XIV.

<sup>(2)</sup> G. BIRKHOFF, loc. cit.

<sup>(3)</sup> Cf. Bochner et Ky-Fan, Ann. of Math., Princeton, 48, 1947, p. 168-179.

Comme hP et hQ commutent avec h, ils appartiennent à G et la décomposition en différence d'éléments positifs existe pour tout élément de G. Il nous reste à montrer que hP et -hQ sont disjoints. Soit donc g un opérateur de G, il commute avec hP et -hQ, supposons  $g \subset hP$  et  $g \subset -hQ$ , cela implique que (x, gx) est négative dans  $V_2 + V_3$  et dans  $V_4 + V_3$ . Or P et Q commutent avec h, donc appartiennent à G et par conséquent commutent avec g et celui-ci conserve  $V_4$ ,  $V_2$  et  $V_3$ . Appelant R le projecteur de  $V_3$  on a P + Q + R = 1, PQ = QR = RP = 0, Pg - gP = Qg - gQ = Rg - gR = 0 et l'on peut écrire pour tout x:

$$(x, gx) = (Px, gPx) + (Qx, gQx) + (Rx, gRx)$$

ce qui montre que g est défini négatif, Nous venons d'établir que si un élément de G est plus petit que hP et -hQ il est CO. Donc hP et -hQ sont disjoints.

G est donc un groupe réticulé. La multiplication par un nombre réel de tous ses éléments le transforme en lui-même et de plus conserve l'ordre dans le cas où ce nombre est positif. G est donc un « treillis vectoriel ». Nous indiquerons dans une prochaine Note comment la notion d'enveloppe peut s'étendre à des parties infinies de G.

GÉOMÉTRIE. — Sur les variétés riemanniennes admettant une forme à dérivée covariante nulle. Note de M. André Lichnerowicz, présentée par M. Joseph Pérès.

Les résultats de deux Notes précédentes et d'une Note de M. Guggenheimer (1) se trouvent complétés.

Soit  $V_m$  une variété riemannienne compacte, orientable, de métrique

$$ds^2 = g_{\alpha\beta} dx^{\alpha} dx^{\beta}.$$

1. Supposons la variété  $V_m$  réductible; en tout point de  $V_m$ , la métrique (1) peut s'écrire

$$ds^2 = ds_1^2 + ds_2^2$$

avec

$$ds_1^2 = g_{\alpha_1}\beta_1(x^{\lambda_1}) dx^{\alpha_1} dx^{\beta_1}; \qquad ds_2^2 = g_{\alpha_2}\beta_2(x^{\lambda_2}) dx^{\alpha_2} dx^{\beta_2} (\alpha_1, \beta_1, \lambda_1 = 1, \dots, r; \alpha_2, \beta_2, \lambda_2 = r + 1 \dots m).$$

Soit  $\varphi$  une 1-forme harmonique de  $V_m$ ; elle peut être décomposée en la somme d'une forme dépendant différentiellement des variables  $x^{\lambda_i}$ et d'une

<sup>(1)</sup> LICHNEROWICZ, Comptes rendus, 231, 1950, p. 1413 et 232, 1951, p. 146 (notées LI et LII); Guggenheimer, Comptes rendus, 232, 1951, p. 470, (notée G).

forme dépendant différentiellement des variables  $x^{\lambda_i}$ 

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$$
.

Si  $\omega_1$  est la forme élément de volume associée à  $ds_1^2$ , cette forme est à dérivée covariante nulle dans  $V_m$ . Par suite  $\omega_1 \wedge \varphi = \omega_4 \wedge \varphi_2$  est harmonique (2). En passant à l'adjointe dans (1), on voit que  $\varphi_2$  s'exprime localement à l'aide des seules variables  $x^{\lambda_1}$ . De même  $\varphi_4$  s'exprime localement à l'aide des seules variables  $x^{\lambda_4}$ .

Théorème 1. — Si  $V_m$  est réductible, toute 1-forme harmonique de  $V_m$  est somme de formes harmoniques s'exprimant localement au moyen seulement de coordonnées d'un même type.

2. Supposons que la variété  $V_m$  admette une forme quadratique extérieure F, à dérivée covariante nulle de rang  $r=2\,\rho < m$  (3). Le tenseur symétrique

$$F_{\alpha} \circ F_{\beta \rho} = h_{\alpha \beta}$$

est à dérivée covariante nulle. La variété  $V_m$  est par suite réductible et l'on peut adopter une métrique du type (2) avec

(3) 
$$F_{\alpha_i}^{\rho_i}F_{\beta_i\rho_i} = g_{\alpha_i\beta_i}; \qquad F_{\alpha_i\beta_s} = F_{\alpha_s\beta_s} = 0.$$

On établit, comme dans [LII], (3), que les 1-formes harmoniques linéairement indépendantes s'exprimant à l'aide des  $x^{\lambda_i}$  sont en nombre pair. Par suite :

Théorème 2. — Si  $V_m$  admet une forme quadratique extérieure F, à dérivée covariante nulle, de rang  $r=2\,\rho < m, V_m$  est réductible selon (2) et (3) et  $b_1(V_m)$  est congru (modulo 2) au nombre de formes linéairement indépendantes de degré 1 harmoniques pour la métrique  $ds_2^2$  a (m-r) variables.

Si en particulier la courbure de Ricci de  $ds_2^2$  est strictement positive (ce qui se produit dans quelques exemples classiques),  $b_1(V_m)$  est pair. D'une manière générale le  $(2l+1)^{lèmo}$  nombre de Betti de  $V_m$  est congru (modulo 2) à la dimension du sous-espace vectoriel des (2l+1)-formes harmoniques annulées par  $N_{(2l+1)}$  (\*).

On notera que la décomposition précédente (2), (3) rend presque intuitif le théorème 2 de [G]; la restriction m pair est, semble-t-il, inutile : on a, en particulier,  $b_{p-2}(V_m) \leq b_p(V_m)$  pour  $p \leq \rho$ .

3. Supposons que la variété  $V_m$  admette une forme extérieure F à dérivée covariante nulle de degré k. A F associons la suite d'opérateurs sur les formes  $\varphi$ 

<sup>(2)</sup> Voir [L II], (1).

<sup>(3)</sup> Dans [G], M. Guggenheimer dont les travaux sur les variétés kähleriennes en collaboration avec M. Eckmann, m'ont suggéré les Notes citées, donne en particulier un résultat intéressant concernant de telles variétés, avec la restriction m pair (théorème 2 de [G]).

<sup>(\*)</sup> Notations de [LII], (3).

de degré p

$$(\mathbf{K}_h \varphi)_{\lambda_1 \dots \lambda_{p+k-2h}} = \varepsilon_{\lambda_1 \lambda_1 \dots \lambda_{p+k-2h}}^{\alpha_1 \dots \alpha_{k-h} \beta_1 \dots \beta_{p-h}} \mathbf{F} \varphi_1 \dots \varphi_h \alpha_1 \dots \alpha_{k-h} \varphi_{\varphi_1 \dots \varphi_h \beta_1 \dots \beta_{p-h}} \qquad (h = 0, 1, \dots, k),$$

 $K_0 = L$ ,  $K_k$  n'est pas linéairement distinct de  $\Lambda = \star L \star (5)$  et les opérateurs  $K_h$  et  $K_{k-h}$  sont proportionnels à l'adjoint l'un de l'autre. Pour k pair, l'opérateur médian est auto-adjoint.

Théorème 3. — Les opérateurs  $K_h$  transforment toute forme harmonique en une forme harmonique.

On a en effet les formules suivantes que l'on établit aisément par un calcul local:

$$dK_{0} - K_{0} d = 0,$$

$$(\delta K_{0}) - (K_{0} \delta) = (dK_{1}) - (K_{1} d),$$

$$(\delta K_{1}) - (K_{1} \delta) = (dK_{2}) - (K_{2} d), \dots,$$

où ( ) signale la présence de constantes multiplicatives différentes de zéro. Si  $\varphi$  est harmonique,  $K_0 \varphi$  est harmonique ( $^5$ ) et  $dK_1 \varphi = 0$ ; puis  $\partial K_1 \varphi = 0$  et  $dK_2 \varphi = 0$ , . . .

4. Dans les hypothèses de 3, supposons k = 2(2l+1), la forme F étant telle que

(4) 
$$\det \left( F_{\alpha_1 \dots \alpha_{sl+1}} \beta_{t \dots \beta_{sl+1}} \right) \neq 0,$$

où les combinaisons ( $\alpha_1 < \alpha_2 < \ldots < \alpha_{2l+1}$ ) et ( $\beta_1 < \beta_2 < \ldots < \beta_{2l+1}$ ) jouent le rôle d'indices complexes. L'opérateur  $K_{2l+1}$  opérant sur l'espace vectoriel des formes harmoniques de degré (2l+1) ne peut avoir de valeurs propres réelles. Il en résulte :

Théorème 4. — Si la variété  $V_m$  admet une forme de degré 2(2l+1) à dérivée covariante nulle satisfaisant à (4), le  $(2l+1)^{i \`{e}me}$  nombre de Betti de  $V_m$  est pair. Le résultat peut être étendu aisément par multiplication extérieure.

CALCUL MÉCANIQUE. — Recherche d'un objet à caractéristiques floues parmi un ensemble d'objets analogues. Note de M. Jacques Pinel, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit un ensemble E d'objets analogues et un objet A. Existe-t-il déjà dans E un objet identique à A?

En dehors des propriétés de définition de E, tous ces objets peuvent posséder d'autres caractéristiques plus ou moins floues susceptibles de les identifier ou de les différencier. Nous supposerons qu'aucune de ces caractéristiques n'est très nette car en ce cas, on pourrait l'utiliser pour définir des sous-ensembles E', E'', etc. de E, et la recherche s'effectuerait dans un seul de ces sous-ensembles.

<sup>(5)</sup> Voir [LII], (1).

Soit H l'ensemble des caractéristiques floues que nous allons utiliser. On les définira toutes de façon que l'on puisse poser pour chacune la question : « est-il possible que tel objet possède telle caractéristique? » et qu'il ne soit possible de répondre que par oui ou non à une telle question. Soit K l'ensemble des questions correspondant aux caractéristiques H. Il est évident qu'il est inutile de faire rentrer dans H toutes les caractéristiques possibles, mais que l'on se bornera aux plus intéressantes. De plus il est important de noter que la réponse à la question K peut être oui pour deux caractéristiques s'excluant mutuellement. Par exemple, si l'on utilise des couleurs de cheveux, et que l'on a choisi comme caractéristiques entre autres « châtain » et « blond », une couleur telle que châtain clair pourra être considérée à la fois comme « blond » ou comme « châtain ».

Supposons connues toutes les réponses à toutes les questions K pour tous les objets de E, et un nouvel objet A capable d'entrer dans cet ensemble. On recherchera celles des caractéristiques H qu'il possède certainement. Il est évident qu'un tel objet est différent sans aucun doute possible de tous les objets qui ne possèdent certainement pas une de ses caractéristiques certaines.

Cette élimination faite, il faut comparer directement A aux objets qui ne sont pas éliminés, en se basant sur les caractères qui n'ont pas encore servi.

Si on a reconnu alors que A n'existe pas déjà dans E, on l'y adjoindra en posant toutes les questions K.

On peut alors effectuer une autre recherche dans E.

Réalisation. — On a utilisé les fiches « Sélecto » de G. Cordonnier (¹). Elles comportent 2000 cases numérotées de 1 à 2000 et sont imprimées de telle façon que les cases de même numéro soient superposées quand on les empile soigneusement les unes sur les autres. A chaque objet correspond un numéro et réciproquement de façon bi-univoque. A chaque caractéristique H correspond une fiche Sélecto. On perce dans chaque fiche les cases des objets pour lesquels la réponse à la question K est oui et on ne perce pas celle des objets ne possédant certainement pas la caractéristique H de la fiche. Le fichier Sélecto comprend donc toutes les réponses à toutes les questions K pour tous les objets de E.

Pour une recherche, on empile toutes les fiches des caractéristiques certaines, et en regardant le paquet de fiches par transparence, on voit le jour à travers les cases des objets pour lesquels il n'y a aucune incompatibilité. Tous les autres sont certainement différents de l'objet recherché. On comparera ceux qui restent, et dont on connaît les numéros en utilisant les caractères non encore utilisés.

Application. — Cette méthode a été appliquée avec succès à des classements décadactylaires, au service de l'Identité Judiciaire à Paris. On est en présence

<sup>(1)</sup> Méthodes nouvelles de documentation, conférence du 11 avril 1945 à l'Institut technique du Bâtiment et des travaux publics.

d'un problème de ce type. Les siches comportant les empreintes des dix doigts sont d'abord classées en utilisant les caractères morphologiques des dix doigts. Mais ce procédé a des limites, car après avoir épuisé toutes les possibilités de la morphologie on a des ensembles comprenant jusqu'à 2% de la totalité du fichier sans qu'il soit possible d'utiliser aucune caractéristique assez nette pour les subdiviser convenablement. Les procédés classiques (²) utilisés pour faciliter les recherches conduisent tous à des recherches multiples, car les sous-ensembles qu'ils définissent n'ont pas de frontières nettes et conduisent à effectuer la recherche dans tous les sous-ensembles possibles. On est en présence d'un dilemme : ou utiliser beaucoup de caractéristiques, ce qui conduit à faire la recherche dans un nombre important de petits paquets de fiches, ou n'utiliser que quelques caractères essentiels, ce qui réduit le nombre des paquets de fiches à voir, mais les grossit d'autant.

L'application de cette méthode nous a permis de résoudre complètement ce problème, en utilisant uniquement des éléments très simples.

L'avantage de cette méthode réside dans les points suivants :

- 1° Elle permet d'utiliser beaucoup plus de caractéristiques que les procédés classiques, puisque l'on examine d'un seul coup la totalité des sous-ensembles où pourrait se trouver l'objet recherché si l'on avait utilisé une méthode classique;
- 2° Elle donne des éliminations certaines, car on peut admettre que ce qui est considéré comme certain une fois ne peut être considéré comme impossible lors d'un autre examen;
- 3° Si l'on a choisi convenablement les caractéristiques H, un nombre relativement restreint de questions K permet d'éliminer la totalité ou presque d'un gros fichier du premier coup.

Cette méthode est très générale et peut s'appliquer à de nombreux cas. En particulier, son application aux classements monodactylaires est à l'étude.

THÉORIE DE L'ÉLASTICITE. — Sur une équation différentielle indéterminée intervenant dans un problème important de l'Élasticité. Note de M. Dragoslav S. Mitrinovitch, présentée par M. Henri Villat.

1. Dans sa Thèse (1) de doctorat The membrane Theory of Shells of Revolution, présentée en 1943 à Princeton University, C. Truesdell a observé,

<sup>(2)</sup> C. Sannié et D. Guérin, Éléments de Police scientifique, 3, Paris, 1939.

<sup>(1)</sup> Cette Thèse est insérée dans les Transactions of the American Mathematical Society, 58, 1945, p. 96-166. Cf., en particulier, p. 139 et 142.

au sujet de l'équation des déplacements (2)

$$rac{\mathrm{F}''}{\mathrm{F}}-\left(rac{f'''}{f''}+rac{f'}{f}
ight)rac{\mathrm{F}'}{\mathrm{F}}+n^2rac{f''}{f}=\mathrm{o}$$

(n, nombre naturel; F et f, deux fonctions de x), que, malheureusement, on ne connaît pas de méthode fournissant des solutions de cette équation ( $^3$ ).

Dans cette Note, nous allons donner un procédé qui offre une solution (F, f) de (1), solution qui s'exprime par des quadratures et contient une fonction complètement arbitraire et trois constantes arbitraires.

Examinons si l'équation indéterminée (1) peut être satisfaite par les fonctions F et f dans le cas où elles sont liées par la relation

(2) 
$$\mathbf{F} = \sigma(f'),$$

 $\sigma$  étant une fonction de f', pour le moment indéterminée.

De là, on obtient

(3) 
$$F' = f'' \frac{d\sigma}{dp}, \qquad F'' = f''' \frac{d\sigma}{dp} + f''^2 \frac{d^2\sigma}{dp^2}, \qquad \left(p = f' = \frac{df}{dx}\right).$$

L'équation (1), en vertu des formules (2) et (3), se transforme en

(4) 
$$ff''\frac{d^2\sigma}{dp^2} - f'\frac{d\sigma}{dp} + n^2\sigma = 0.$$

Si l'on remplace f' et f'' respectivement par p et p(dp/df), la dernière équation prend la forme

(5) 
$$\frac{df}{f} = \frac{p\frac{d^2\sigma}{d\rho^2}}{p\frac{d\sigma}{d\rho} - n^2\sigma}dp,$$

où les variables sont séparées, la fonction  $\sigma(p)$  étant arbitraire. La solution générale de (5) est

(6) 
$$f = \frac{1}{A}\lambda(p)$$
 (A = const. arbitraire),

 $\lambda$  étant connu si l'on donne la fonction  $\sigma(p)$ .

De (6) on trouve

$$(7) p = \mu(\mathbf{A}f),$$

ou bien

(8) 
$$\int \frac{df}{\mu(\mathbf{A}f)} = x + \mathbf{B} \qquad (\mathbf{B} = \text{const. arbitraire}),$$
 d'où

$$(9) f = \theta (x, A, B).$$

<sup>(2)</sup> Les accents marquent des dérivées par rapport à x.

<sup>(3)</sup> On écarte le cas simple f = ax + b, où a, b sont des constantes.

D'après (2), on a finalement

(10) 
$$F = \sigma \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right).$$

Par suite, les expressions (9) et (10) déterminent une solution de (1). Pour l'obtenir explicitement, la forme de 5 dont on dispose arbitrairement étant donnée, il faut faire, au total, deux quadratures et deux inversions de variables.

Si l'on prend le cas particulier

$$\sigma(f') = f'^k$$
 (k = nombre quelconque),

on trouve

$$f(x) = \mathbf{B}(x+\mathbf{A})^m \qquad \mathbf{F}(x) = \mathbf{C}(x+\mathbf{A})^{km-k} \qquad \bigg(m = \frac{k(k-1)}{n^2 + k^2 - 2k}\bigg),$$

où A, B, C sont des constantes.

3. Le procédé indiqué s'applique aussi, avec succès, à d'autres équations indéterminées. A cet effet, il faut partir d'une relation

$$\mathbf{F} = \sigma(x, f, f', \ldots, f^{(\mathsf{v})}),$$

la fonction σ étant convenablement choisie pour chaque cas envisagé.

Ainsi, par exemple, l'équation

$$(\text{II}) \qquad f'' F'' - f''' F' + \operatorname{H}_{\text{1}}(f) \operatorname{H}_{\text{2}}(f') \operatorname{H}_{\text{3}}(F) f'' F' + \operatorname{H}_{\text{1}}(f) \operatorname{H}_{\text{4}}(f') \operatorname{H}_{\text{5}}(F) f''^{2} = 0$$

se ramène à une équation à variables séparées si l'on cherche ses solutions liées par la relation (2).

L'équation (11) se réduit à (1) si les fonctions  $H_i$  dépendant des arguments indiqués ont les expressions suivantes :

$$\mathrm{H}_{\scriptscriptstyle 1}(f) \equiv \frac{\mathrm{I}}{f}, \qquad \mathrm{H}_{\scriptscriptstyle 2}(f') \equiv f', \qquad \mathrm{H}_{\scriptscriptstyle 3}(\mathrm{F}) \equiv -\,\mathrm{I}, \qquad \mathrm{H}_{\scriptscriptstyle 4}(f') \equiv n^{\scriptscriptstyle 2}, \qquad \mathrm{H}_{\scriptscriptstyle 5}(\mathrm{F}) \equiv \mathrm{F}.$$

Dans une autre étude, nous pensons développer l'idée de cette Note.

THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ. — Sur l'appui lisse de deux corps solides. Note de M. JEAN BOUZITAT, présentée par M. Maurice Roy.

On se propose de rétablir ici, par une méthode directe, et de compléter les résultats obtenus par H. Hertz  $\binom{1}{2}$  sur la distribution des pressions normales unitaires q(x', y')  $\binom{2}{2}$  et sur la détermination de l'aire du contact. On donne aussi des résultats assez généraux sur la distribution des tensions dans le plan de l'aire de contact.

1. Si l'on se donne a priori une distribution des pressions unitaires

$$q(x', y') = q_0 \sqrt{1 - \frac{x'^2}{a^2} - \frac{y'^2}{b^2}} \qquad \left(q_0 = \frac{3 Q}{2 \pi a b}\right)$$

(1) Journal de Crelle, 92, 1882, p. 156-171.

<sup>(2)</sup> Voir M. Roy, Mécanique des milieux continus et déformables, 1, nº 2131,8,11, Paris, 1950. Les notations adoptées ici sont celles de cet Ouvrage.

en tous les points M'(x', y') d'une ellipse de contact S de demi-axes a et b  $(a \ge b)$  centrée à l'origine, l'écrasement normal  $w_1$  au point M(x, y) de la surface du corps I, est,  $\rho$  désignant la distance de M à M',

$$w_{\rm I}(x,y) = \frac{3}{2} \, \frac{{\rm I} - \sigma_{\rm I}^2}{\pi \, {\rm E}_{\rm I}} \, \frac{{\rm Q}}{\pi \, ab} \int \sqrt{{\rm I} - \frac{x'^2}{a^2} - \frac{y'^2}{b^2}} \, \frac{d{\rm S}}{\rho}.$$

En utilisant la correspondance projective entre l'ellipse S et un cercle de rayon a, on obtient, M étant à l'intérieur ou sur le contour de S,

$$w_1(x,y) = \frac{1 - \sigma_1^2}{E_1} \frac{Q}{\pi a b} \frac{3}{2 a b} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{a^2 b^2 - a^2 y^2 \cos^2 \varphi - b^2 x^2 \sin^2 \varphi}{\sqrt{a^2 \cos^2 \varphi + b^2 \sin^2 \varphi}} d\varphi,$$

d'où

$$\frac{1}{\mathcal{E}} \frac{Q}{\pi a b} \frac{3}{2 a b} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{a^{2} y^{2} \cos^{2} \varphi + b^{2} x^{2} \sin^{2} \varphi}{\sqrt{a^{2} \cos^{2} \varphi + b^{2} \sin^{2} \varphi}} d\varphi = \mathbf{A} x^{2} + \mathbf{C} y^{2}.$$

La possibilité de l'identification des termes en  $x^2$  et  $y^2$  prouve que la distribution q(x', y') convient, et permet de déterminer a et b en fonction de A et C.

2. Si l'on pose alors, m et n étant des nombres égaux à 1 quand C = A,

$$\frac{a^3}{m^3} = \frac{b^3}{n^3} = \frac{3 \text{ Q}}{4 \mathcal{E} (\text{C} + \text{A})} \quad \text{et} \quad \frac{\text{C} - \text{A}}{\text{C} + \text{A}} = \cos \gamma,$$

on obtient

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[ \mathbf{I} - \left( \mathbf{I} - \frac{n^2}{m^2} \right) \sin^2 \varphi \right]^{-\frac{1}{2}} d\varphi = m \left( n^2 \cos^2 \frac{\gamma}{2} + m^2 \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right),$$

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[ \mathbf{I} - \left( \mathbf{I} - \frac{n^2}{m^2} \right) \sin^2 \varphi \right]^{+\frac{1}{2}} d\varphi = mn^2,$$

ce qui permet de calculer simplement m et n en fonction de l'angle  $\gamma$  à l'aide des tables de fonctions elliptiques.

L'écrasement total  $w_0$  au centre de l'aire de contact est

$$w_0 = A a^2 + C b^2 = \left(\frac{3 Q}{4 \mathcal{E}}\right)^{\frac{2}{3}} (C + A)^{\frac{1}{3}} \left(n^2 \cos^2 \frac{\gamma}{2} + m^2 \sin^2 \frac{\gamma}{2}\right).$$

3. Les tensions s'exerçant sur le solide 1 en un point de sa surface assez proche du centre O de l'aire de contact S sont, avec  $c = \sqrt{a^2 - b^2}$  (3):

<sup>(3)</sup> Nous n'avons pu nous procurer les travaux de N. M. Belajest qui, d'après S. Timoshenko (Théorie de l'élasticité, p. 374) s'est occupé de cette question.

en un point du petit axe Oy(x = 0; |y| = kb), pour  $k \leq 1$ ,

$$\begin{split} \mathbf{N}_x + 2\sigma_1 q_0 \sqrt{1-k^2} &= -\left[\mathbf{N}y + q_0 \sqrt{1-k^2}\right] \\ &= (\mathbf{I} - 2\sigma_1) \frac{ab}{c^2} q_0 \left[ -\mathbf{I} + \frac{b}{a} \sqrt{1-k^2} + \frac{kb}{c} \operatorname{arctg} \frac{kc}{b + a\sqrt{1-k^2}} \right]; \end{split}$$

pour  $k \geq 1$ ,

$$N_x = -N_y = (\mathbf{I} - 2\sigma_1) \frac{ab}{c^2} q_0 \left[ -\mathbf{I} + \frac{kb}{c} \operatorname{arctg} \frac{c}{kb} \right];$$

en un point du grand axe Ox(|x|=ka; y=0), pour  $k \leq 1$ ,

$$\begin{split} \mathbf{N}_x + q_0 \sqrt{\mathbf{1} - k^2} &= -\left[\mathbf{N}_y + 2\sigma_1 q_0 \sqrt{\mathbf{1} - k^2}\right] \\ &= \left(\mathbf{1} - 2\sigma_1\right) \frac{ab}{c^2} q_0 \left[-\mathbf{1} + \frac{a}{b} \sqrt{\mathbf{1} - k^2} + \frac{ka}{c} \mathbf{L} \frac{ka + c}{kb + c\sqrt{\mathbf{1} - k^2}}\right], \end{split}$$

pour  $k \geq 1$ ,

$$N_x = -N_y = (1-2\sigma_1) \frac{ab}{c^2} g_0 \left[ -1 + \frac{ka}{c} \frac{1}{2} L \frac{ka+c}{ka-c} \right];$$

en un point de l'ellipse limite  $(x = a \cos \alpha; y = b \sin \alpha)$ ,

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{x} &= -\mathbf{N}_{y} = (\mathbf{1} - 2\sigma_{1}) \frac{ab}{c^{2}} q_{0} \left[ -\mathbf{1} + \frac{a\cos\alpha}{c} \frac{\mathbf{1}}{2} \mathbf{L} \frac{a + c\cos\alpha}{a - c\cos\alpha} + \frac{b\sin\alpha}{c} \operatorname{arctg} \frac{c\sin\alpha}{b} \right], \\ \mathbf{T}_{xy} &= (\mathbf{1} - 2\sigma_{1}) \frac{ab}{c^{2}} q_{0} \left[ -\frac{b\sin\alpha}{c} \frac{\mathbf{1}}{2} \mathbf{L} \frac{a + c\cos\alpha}{a - c\cos\alpha} + \frac{a\cos\alpha}{c} \operatorname{arctg} \frac{c\sin\alpha}{b} \right]. \end{aligned}$$

4. Plus généralement, l'action d'une charge normale répartie à la surface quasi plane d'un solide sur une couronne limitée par deux ellipses homothétiques, de telle manière que les lignes d'égale charge unitaire soient une famille d'ellipses homothétiques, non nécessairement concentriques, comprenant les deux ellipses limites, ne crée aucune tension à la surface du solide aux points intérieurs à la couronne.

Si les lignes d'égale charge unitaire q sont des cercles concentriques, la fonction q(r) pouvant présenter des discontinuités de première espèce,

$$N_r + q(r) = -[N_t + 2\sigma q(r)] = \frac{1 - 2\sigma}{r^2} \int_0^r q(r) r dr.$$

Enfin, quelle que soit la répartition de la charge normale unitaire q présentant des lignes de discontinuité de première espèce, en tout point à courbure finie d'une telle ligne les fonctions  $(N_n+q)$ ,  $(N_t+2\sigma q)$  et  $T_{nt}$  sont continues (les indices n et t correspondent respectivement à la normale et à la tangente à cette ligne au point considéré).

AÉRODYNAMIQUE. — Le problème de l'onde de choc détachée pour les écoulements de révolution. Note (\*) de M. Henri Cabannes, présentée par M. Joseph Pérès.

Supposant connu le développement de l'équation de l'onde de choc au voisinage de son sommet, limité au quatrième ordre, on détermine l'écoulement, puis l'obstacle. Suivant la forme adoptée pour l'onde, l'obstacle obtenu est soit une surface pleine, soit une surface pleine, soit une surface creuse. Dans le premier cas, il peut exister, la vitesse amont étant donnée, plusieurs ondes de choc correspondant au même obstacle.

Un corps de révolution autour d'un axe Ox est placé dans un courant gazeux uniforme parallèle à Ox dont le nombre de Mach M est supérieur à l'unité. Nous nous plaçons dans l'hypothèse où une onde de choc détachée se forme en avant du corps.

1. Nous supposons l'onde de choc connue et nous considérons le développement limité au quatrième ordre de son équation cartésienne au voisinage de son sommet O

$$x = \frac{r^2}{2R} + \lambda \frac{r^4}{4R^3} + \dots,$$

r représente la distance à l'axe Ox, R le rayon de courbure de l'onde en son sommet,  $\lambda$  est un paramètre sans dimensions. La détermination de l'écoulement derrière l'onde de choc constitue un problème de Cauchy.  $\rho$  désignant la densité du fluide, u et  $\rho$  les composantes de la vitesse suivant Ox et suivant une direction perpendiculaire, nous introduisons la fonction de courant  $\psi(x,r)$  telle que  $\psi_r = r\rho u$ ,  $\psi_x = -r\rho v$ . On pose

(2) 
$$\psi(x,r) = r^2 \psi_2(x) + r^5 \psi_4(x) + r^6 \psi_6(x) + \dots$$

En écrivant les équations du mouvement et les conditions du choc, on obtient (à un facteur constant près):

(3) 
$$\psi_t(x) = f_i^{(0)}(\mathbf{M}) + \frac{1}{1!} \frac{x}{R} f_i^{(1)}(\mathbf{M}) + \frac{1}{2!} \frac{x^2}{R^2} f_i^{(2)}(\mathbf{M}) + \dots,$$

avec

$$f_{2}^{(0)} = 1, f_{2}^{(1)} = -2m, f_{2}^{(2)} = 2m^{2} - \frac{32}{3}m - \frac{20}{3},$$

$$f_{2}^{(3)} = \frac{88}{3}m^{2} - \frac{524}{9}m - \frac{220}{3} - \frac{100}{9m} + \left(16m + \frac{40}{3}\right)\lambda,$$

$$f_{2}^{(4)} = -\frac{200}{3}m^{3} + \frac{1844}{9}m^{2} - \frac{14372}{27}m - \frac{26000}{27} - \frac{300}{m} + \left(16m + \frac{40}{3}\right)\left(-4m + 20 + \frac{25}{3m}\right)\lambda,$$

$$f_{4}^{(0)} = m, f_{4}^{(1)} = -\frac{4}{3}m^{2} + \frac{26}{3}m + 5 - 2m\lambda,$$

$$f_{4}^{(2)} = \frac{4}{3}m^{3} - \frac{221}{9}m^{2} + \frac{683}{9}m + \frac{740}{9} + \frac{100}{9m} + \left(8m^{2} - \frac{130}{3}m - 30\right)\lambda,$$

$$f_{6}^{(0)} = \frac{5}{12}m^{2} - 3m - \frac{5}{3} + \frac{3}{2}m\lambda.$$

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

On a posé  $m = 5(M^2 - t)$ :  $(M^2 + 5)$ , et l'on a adopté 7/5 comme valeur du rapport des chaleurs spécifiques du gaz.

2. La surface du courant  $\psi(x, r) = 0$  est décomposée en deux surfaces; l'une est dégénérée en l'axe de révolution compté deux fois, l'autre est constituée (dans l'approximation adoptée) par une surface algébrique de degré 4.

Lorsque  $\lambda$  est inférieur à une certaine valeur  $\lambda_0$ , fonction de M, cette seconde surface rencontre Ox en un point S; elle constitue alors l'obstacle dont l'équation cartésienne est la suivante :

$$(5) x = h + \frac{r^2}{2\mathcal{R}} + \tau \frac{r^4}{4\mathcal{R}^3} + \dots$$

Les résultats précédents donnent des valeurs approchées pour les grandeurs h,  $\mathcal{R}$  et  $\tau$ . Le sommet S est un point de stagnation.

Lorsque  $\lambda$  est supérieur à  $\lambda_0(M)$ , il n'existe sur Ox aucun point en lequel le débit soit nul; mais une des surfaces de courant possède une ligne double (un cercle d'axe Ox). Une des nappes de cette surface constitue l'obstacle; celui-ci est alors une surface creuse. La seconde nappe sépare les éléments fluides qui pénètrent dans l'obstacle de ceux qui contournent l'obstacle. La ligne double est un cercle de stagnation.

- 3. Lorsque l'obstacle est une surface pleine, on peut résoudre en h, R et  $\lambda$  les équations qui fournissent les valeurs h,  $\mathcal{R}$  et  $\tau$ . A un obstacle et à une vitesse amont donnés, peuvent correspondre plusieurs groupes de valeurs pour h, R et  $\lambda$ . Le problème de l'onde de choc détachée peut par conséquent admettre plusieurs solutions. La solution observée dans les expériences doit être celle qui correspond à la plus petite augmentation de l'entropie du gaz. Les valeurs de  $\lambda$  qui correspondent à cette solution appartiennent à un certain intervalle qui dépend du nombre de Mach amont M. Il n'est donc pas possible de se donner a priori l'onde de choc détachée de façon entièrement arbitraire.
- 4. Les expériences effectuées par Herberle, Wood et Gooderum permettent de vérifier les calculs précédents. Cette vérification est satisfaisante (10%) en ce qui concerne la détermination de la distance qui sépare les sommets de l'obstacle et de l'onde de choc, lorsque cette dernière est connue. Les différences entre les valeurs calculées et mesurées pour le rayon de courbure & de l'obstacle en son sommet sont plus importantes (du simple au double); mais la théorie précédente est surtout favorable lorsque M est grand, tandis que les expériences actuelles ne portent que sur des vitesses amont faiblement supersoniques.

<sup>(1)</sup> Publication N. A. C. A., T. N. 2000 (janvier 1950).

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — Sur les systèmes qui admettent une intégrale première quadratique distincte de celle de l'énergie. Note de M. MICHEL CAZIN, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Si 3 est une intégrale première quadratique indépendante du temps, alors l'hamiltonien H étant supposé intégrale première, le système est conservatif et 3 est déterminé par les conditions

(1) 
$$H \mathcal{S} = \mathcal{S}H; \qquad \mathcal{S} = \sum (F_{ij}^{(2)} p_{x_i} p_{x_j} + F_i^{(1)} p_{x_i}) + F; \qquad \mathcal{S} \text{ hermitique.}$$

2. Si un système S admet une intégrale première  $\mathcal{I}$  quadratique par rapport aux moments conjugués, cette intégrale peut être considérée comme l'hamiltonien d'un système S' figuré par un point (soumis à des actions extérieures s'exprimant au moyen d'un potentiel scalaire et d'un potentiel vecteur) en mouvement sur une variété riemannienne dont le  $ds^2$  est

$$ds^2 = g_{ik} \, dq_i \, dq_k, \quad \text{avec} \quad \Delta = \frac{1}{\sqrt{g}} \, \frac{\partial}{\partial q_i} \sqrt{g} \, g^{ik} \frac{\partial}{\partial q_k} \quad \text{ et } \quad \beta = -\frac{\hbar^2}{2 \, m} \Delta + \mathrm{R}.$$

Inversement, ce système S' admet une intégrale première quadratique qui est l'hamiltonien H du système S.

- 3. Si S admet les deux intégrales premières H et  $\mathcal{I}$ , alors il admet une infinité d'autres intégrales premières quadratiques non distinctes des précédentes et que l'on obtient par la combinaison linéaire  $\Omega = \nu_1 H + \nu_2 \mathcal{I}$ . A chacune d'elles correspond un système associé du même type que S' et qu'on obtient en fixant les constantes laissées arbitraires.
- 4. Application. Cherchons, dans l'exemple d'un corpuscule assujetti à demeurer dans un plan Oxy et soumis à un potentiel scalaire, à déterminer des potentiels V(x,y) pour lesquels on a une intégrale première quadratique distincte de l'énergie. En posant alors :

(2) 
$$\Sigma F_{ij}^{(2)} p_{x_i} p_{x_j} = A p_x^2 + 2 B p_x p_y + C p_y^2; \qquad \Sigma F_{ij}^{(1)} p_{x_i} = D p_x + E p_y$$

il résulte des conditions (1) que les fonctions A, B, C, D, E sont nécessairement de la forme :

(3) 
$$\begin{cases} A = -\alpha y^2 - 2\beta y - \theta; & B = \alpha xy + \beta x + \gamma y + \delta; & C = -\alpha x^2 - 2\gamma x - \varepsilon; \\ D = (-i\hbar)\alpha x - uy + v; & E = (-i\hbar)\alpha y + ux + W; \end{cases}$$

cependant que F est donné par l'intégration de

$$d\mathbf{F} = 2m \left[ \mathbf{A} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x} dx + \mathbf{B} \left( \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial y} dx + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x} dy \right) + \mathbf{C} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial y} dy \right]$$

et que le potentiel V(x, y) doit satisfaire aux deux équations aux dérivées

partielles

(4) 
$$[(-i\hbar)\gamma + uy - v] \frac{\partial V}{\partial x} + [(-i\hbar)\beta - ux - w] \frac{\partial V}{\partial y} = 0,$$

$$(5) \quad B\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right) + (C - A)\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} + \left(\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial B}{\partial y}\right)\frac{\partial V}{\partial y} + \left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial y}\right)\frac{\partial V}{\partial x} = 0.$$

La condition d'hermiticité impose que les constantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\theta$ ,  $v+i\hbar\gamma=-r_1/u$ ,  $w+i\hbar\beta=r_2/u$  et u soient réelles, ainsi que la fonction F(x,y). Si  $u\neq 0$ , les équations (4) et (5) admettent la solution  $V=Ke^{-b^{sn}}$  où  $b=(x+r_2)^2+(y+r_1)^2$  alors les coefficients obéissent aux relations

$$\delta = \beta r_2 + \gamma r_1 - \alpha r_1 r_2;$$
  $\theta - \varepsilon = (2\beta r_1 - \alpha r_4^2) - (2\gamma r_2 - \alpha r_2^2).$ 

Pour des conditions différentes sur les coefficients, à savoir  $\beta = \alpha r_1$ ,  $\gamma = \alpha r_2$ ,  $\delta = \alpha r_1 r_2$ ,  $\theta = \epsilon = 3\alpha (r_1^2 - r_2^2)$ , on peut encore obtenir la solution V = lb + m.

Si u = 0, sans que  $v + i\hbar \gamma$  et  $w + i\hbar \beta$  le soient simultanément, le potentiel V est une fonction arbitraire de l'argument w'x - v'y (avec  $w' = w + i\hbar \beta$ ,  $v' = v + i\hbar \gamma$ ).

Si u=0, v'=0, w'=0, alors l'équation (4) est identiquement vérifiée et l'on doit rechercher les solutions de l'équation (5); si on limite cette étude à la recherche des potentiels coulombiens, on trouve qu'un tel potentiel résulte nécessairement des champs électriques créés ou bien par des charges réparties sur une droite perpendiculaire au plan [on peut se ramener pour ce cas à un potentiel V(r)], ou bien par deux charges fixes situées dans un tel plan et dont les coordonnées déterminent les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\theta$ .

Effectuons alors dans ce dernier cas un changement d'axes de coordonnées rectangulaires de (Ox, Oy) à  $(Oz, O\rho)$ , tel que les deux charges  $M_1$  et  $M_2$  aient les coordonnées  $M_1(z=a, \rho=0)$ ,  $M_2(z=-a, \rho=0)$ . Avec ce choix d'axes, on obtient pour  $\mathcal I$  l'expression

$$\mathrm{J} = \mathrm{p}^{\mathrm{p}}p_{\mathrm{s}}^{2} - 2\,\mathrm{p}\,\mathrm{s}p_{\mathrm{p}}p_{\mathrm{s}} + (z^{\mathrm{p}} - a^{\mathrm{p}})p_{\mathrm{p}}^{2} + i\hbar\mathrm{s}p_{\mathrm{s}} + i\hbar\,\mathrm{p}\,p_{\mathrm{p}} + 2\,m\,e^{\mathrm{p}}a\,\mathrm{K}(\mathrm{p},\,\mathrm{s})$$

en posant ( $Z_1e$  étant la charge de  $M_1$  et  $Z_2e$  celle de  $M_2$ ):

$$\mathrm{K}(\rho,z) = \frac{(z+a)\mathrm{Z}_2}{\sqrt{\rho^2+(z+a)^2}} - \frac{(z-a)\mathrm{Z}_1}{\sqrt{\rho^2+(z-a)^2}}.$$

Ceci correspond à  $\alpha = -1$ ,  $\beta = 0$ ,  $\gamma = 0$ ,  $\delta = 0$ , u = 0, v = 0, w = 0,  $\epsilon = 0$ ,  $\theta = 0$ . La combinaison  $\nu_4 H + \nu_2 J$  donne alors un faisceau d'intégrales premières quadratiques dont l'expression est

$$egin{aligned} \Omega = &\left(rac{arphi_1}{2\,m} + arphi_2 
ho^2
ight) p_z^2 + 2\,arphi_2 
ho z p_arphi p_z \ &+ \left[rac{arphi_1}{2\,m} + arphi_2 (z^2 - u^2)
ight] p_arphi^2 + arphi_2 i\hbar [\,arphi p_arphi + z p_z\,] + arphi_1 \, \mathrm{V}(
ho,\,z) + 2\,arphi_2 m \, e^2 a \, \mathrm{K}(
ho,\,z). \end{aligned}$$

En passant aux coordonnées elliptiques, à partir de H et de 3 on peut intégrer

par séparation des variables à l'aide d'un opérateur  $\Omega_{\scriptscriptstyle 0}$  du faisceau précédent.

Soient  $\overrightarrow{\sigma_{M_1}}$  et  $\overrightarrow{\sigma_{M_2}}$  les moments cinétiques de M par rapport aux points  $M_4$  et  $M_2$  et  $\theta_2 = \left(\overrightarrow{M_1} \overrightarrow{M_2}, \overrightarrow{M_2} \overrightarrow{M}\right)$ ,  $\theta_4 = \left(\overrightarrow{M_2} \overrightarrow{M_4}, \overrightarrow{M_1} \overrightarrow{M}\right)$ , alors à l'opérateur  $\mathcal J$  correspond, à l'approximation de l'optique géométrique, l'intégrale première classique :

$$\mathcal{J}_0 = \xrightarrow{\sigma_{M_1}} \xrightarrow{\sigma_{M_2}} + 2 m e^2 \alpha (Z_2 \cos \theta_2 - Z_1 \cos \theta_1)$$

dont l'expression n'est pas en général soulignée dans les traités de Mécanique.

ASTRONOMIE. — Remarques sur la magnitude absolue moyenne et la relation vitesses radiales-magnitudes apparentes des nébuleuses extragalactiques. Note de M. Joseph Bigar, présentée par M. André Danjon.

En utilisant les magnitudes Fabry de 64 nébuleuses résolues, on trouve que leur magnitude absolue moyenne est voisine de — 14,9, ce qui impliquerait une correction de — 0,7 à la valeur généralement admise. Ce résultat aurait pour conséquence d'accroître la valeur attribuée à p. La relation linéaire vitesses radiales-distances est bien vérifiée par les 47 nébuleuses pour lesquelles on connaît les vitesses de récession et les magnitudes Fabry.

Hubble (1) a montré que la magnitude absolue Me la plus probable des quatre ou cinq étoiles les plus brillantes d'une galaxie est voisine de -6.35 pour les classes Sc, SBc et irrégulières et -5.65 pour les classes Sb et SBb; la dispersion étant dans les deux cas voisine de 0.40.

1. On considère ici 64 nébuleuses dont les magnitudes photographiques globales  $m_n$  ont été soigneusement mesurées par la méthode Fabry (2), qui ont été résolues par Hubble (1) et pour lesquelles cet auteur donne les magnitudes apparentes  $m_e$  moyennes des quatre ou cinq supergéantes les plus brillantes.

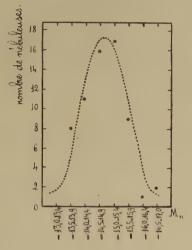
La relation  $m_e - M_e = m_n - M_n$  permet de calculer les magnitudes absolues  $M_n$  de ces nébuleuses. En utilisant les  $m_n$  Fabry, on trouve que les  $M_n$  s'échelonnent de -13.5 (N. G. C. 3055 et 5850) à -17.0 (N. G. C. 5236). La distribution des fréquences en fonction des  $M_n$  est bien représentée par une courbe de Gauss (fig. 1). Les galaxies les plus nombreuses ont une magnitude absolue très voisine de -15.0 (16 comprises entre -14.5 et -14.9 et 17 entre -15.0 et 15.4). La moyenne des  $M_n$  des 64 nébuleuses est -14.9 et la dispersion  $\sigma = 0.90$ . Il ne peut y avoir ici effet de sélection au profit des membres géants qui viendraient accroître l'éclat absolu moyen, car ces nébuleuses sont prises parmi celles qui ont été résolues donc les plus proches et non parmi celles qui ont les plus grands éclats apparents.

La magnitude absolue moyenne généralement admise, à la suite des travaux

<sup>(1)</sup> Astroph. J., 84, 1936, p. 158 et 270.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 312.

de Hubble est -14,2, avec une dispersion de  $\sigma=0,85$ . On retrouve ainsi sensiblement l'écart systématique moyen déjà constaté entre les magnitudes Fabry (²) et celles utilisées par Hubble (généralement celles de Harvard obtenues avec des chambres à court foyer et corrigées de -0,1). Une retouche de cette importance (-0,75 environ) à apporter à la magnitude absolue



3,5
3,5
2,5
log v<sub>0</sub> = 0,21 m<sub>c</sub> + 0,76
2,0
8
9
10
11
12
13
14
m<sub>c</sub> Fabry

Fig. 1. — Courbe de fréquence par magnitudes absolues.

Fig. 2. — Relation vitesses radiales-magnitudes Fabry, pour 47 nébuleuses du champ général.

moyenne des galaxies, mériterait d'être appuyée sur un plus grand nombre de mesures et notamment sur la totalité des nébuleuses résolues. En effet, elle aurait pour conséquence de doubler sensiblement les valeurs attribuées à l'éclat moyen et par suite à la masse moyenne d'une galaxie. Une telle correction serait par conséquent susceptible d'intervenir sur les estimations de la densité  $\rho$  de l'espace, actuellement exploré, dans le sens d'un accroissement appréciable.

2. Sur la figure 2, on a porté en abscisses les magnitudes Fabry  $m_c$ , corrigées de l'absorption galactique, de 47 nébuleuses du champ général plus brillantes que 13,9 et en ordonnées, les logarithmes de leurs vitesses radiales  $c_o$  mesurées par Humason (3) et corrigées de la rotation galactique. La droite tracée à travers les points par la méthode des moindres carrés a pour équation:

$$\log v_0 = 0, 21 \, m_c + 0, 76,$$

soit exactement la relation de Hubble (1) qui montre que les vitesses de récession sont fonctions linéaires des distances :

$$\log v_0 = 0.2 m_c + 0.77$$

et obtenue avec 109 nébuleuses du champ général plus brillantes que 16,8 en

<sup>(3)</sup> Astroph. J., 83, 1936, p. 10.

utilisant principalement les magnitudes de Harvard corrigées de — 0,1. Mais si l'on considère séparément les 47 nébuleuses pour lesquelles on connaît les magnitudes Fabry et qu'on leur substitue les magnitudes de Hubble, l'équation de la nouvelle droite a une pente sensiblement plus grande:

$$\log v_0 = 0.37 m_c + 0.02.$$

Ceci provient de ce que les magnitudes de Harvard sont systématiquement trop élevées pour les nébuleuses les plus brillantes tandis qu'elles sont à peu près correctes pour les nébuleuses plus faibles (²). Leur emploi a donc pour effet de masquer dans ce cas la loi de Hubble qui pourtant se manifeste déjà très nettement dans le cas des nébuleuses brillantes, de vitesses radiales relativement faibles, à condition d'utiliser de bonnes magnitudes apparentes.

ASTRONOMIE. — Sur les particules diffusantes dans l'atmosphère de Mars. Note de M. Evry Schatzman, présentée par M. André Danjon.

Des considérations simples sur l'extinction dans l'atmosphère de Mars permettent de fixer le rayon des particules diffusantes supposées sphériques et d'indice 1,33 à 0\(\tilde{\mu}\),15 environ.

On sait que la surface solide de Mars, visible dans l'infrarouge, dans le rouge et même dans le jaune, est ordinairement cachée dans l'ultraviolet. Il est facile de montrer que l'atmosphère de Mars est trop ténue pour que cette différence soit due à la diffusion Rayleigh.

Par contre il est possible de calculer la diffusion par des gouttelettes d'eau de très petit diamètre (nous savons bien qu'il ne s'agit pas, dans la haute atmosphère de Mars, de gouttelettes d'eau, mais sans doute de fins cristaux de glace). Pour cela, on se sert par exemple de la courbe discutée par Van de Hulst (1).

Lorsque la quantité  $x = 2 \pi r / \lambda$  est très petite, la diffusion se fait, comme la diffusion Rayleigh, suivant une loi en  $1/\lambda^4$ . Ce n'est plus vrai lorsque x est supérieur à l'unité, et le coefficient de diffusion passe par un maximum pour x=6 environ. On obtient ainsi, en fonction de la longueur d'onde et du rayon des gouttelettes la masse d'eau, au-dessus de chaque centimètre carré de la planète produisant une extinction de 1/e (tableau I).

Tableau I. - Masses d'eau en grammes.

Longueur d'onde		
(microns).	$r=0^{\mu},5.$	$r = 0^{\mu}, \tau$
0,35		0,000025
0,5	0,000017	0,00011
I	0,000037	0,018
2		0,28
5	0,0083	11

<sup>(1)</sup> Rech. Ast. Obs. Utrecht, 11, Part. I, Chap. VIII.

On voit que pour des gouttes de rayon o<sup>µ</sup>,5 l'extinction ne dépend pratiquement pas de la longueur d'onde pour  $\lambda < 1^{µ}$ . Par contre, pour des gouttes de o<sup>µ</sup>,1 la variation est très rapide. Pour o<sup>8</sup>,0005 d'eau répartis en gouttes de o<sup>µ</sup>,15 de rayon on trouve les densités optiques suivantes (tableau II):

#### TABLEAU II.

Longueurs d'onde (microns)	0,35	0,5	0,6	1
Densités optiques	16	4	1,15	0,43

Une telle masse d'eau est encore bien inférieure au minimum décelable de 0<sup>s</sup>,003 (<sup>2</sup>). Le diamètre trouvé est compatible avec les résultats de Dollfus (<sup>3</sup>).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la diffusion cohérente des rayons-X par les atomes et l'influence du shielding des électrons (I). Note (\*) de M. Edmond Arnous, présentée par M. Louis de Broglie.

L'objet de cette Note et de la suivante est de montrer comment la «théorie des positrons » permet de calculer l'effet du «shielding » des électrons d'un atome sur la diffusion cohérente des rayons X.

Dans la présente Note nous indiquons comment le problème de la diffusion cohérente des rayons X peut être traité par la théorie des positrons et comment apparaissent les « termes de Waller » et les termes de la « diffusion Delbrück », dus au champ coulombien du noyau. Dans la suivante, nous montrerons que l'effet du shielding des électrons apparaît dans la « partie à une particule » des « termes d'interaction coulombienne » et nous l'exprimerons à l'aide des fonctions d'ondes relativistes de Dirac. La possibilité pour l'expérience de mettre en évidence actuellement cet effet sera discutée ailleurs.

La question de l'équivalence de la «théorie à un électron» et de la «théorie des positrons» (théorème de Dirac) pour la diffusion cohérente des rayons X par les atomes a été soulevée ces dernières années par (). Halpern et H. Hall(¹). Ces auteurs pensaient que le principe d'exclusion s'opposait à l'existence de «termes de Waller», c'est-à-dire de termes correspondant au saut (virtuel) d'un électron sur un niveau d'énergie négative, suivi du retour de cet électron sur son niveau de départ. Nous avons montré (²) qu'en réalité ces termes

<sup>(2)</sup> Dunhan dans Kuiper, Atmosphere of the Earth and the planets, Chicago, 1949, p. 298, indique 0,0015 fois la masse d'eau au-dessus du Mont Wilson par une nuit d'hiver claire comme minimum décelable. A une température de — 10°C, cela fait une masse de 05,003 par centimètre carré.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 226, 1948, p. 996.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> O. HALPERN et H. HALL, Phys. Rev., 75, 1949 p. 1322.

<sup>(2)</sup> Phys. Rev., 77, 1950, p. 149.

apparaissent, si l'on prend la précaution de retrancher les termes de diffusion pour le vide matériel, ce qui est évidemment nécessaire, si la diffusion est cohérente.

Plaçons-nous dans une représentation où les électrons se meuvent dans le champ du noyau sans interagir entre eux. Le champ de matière  $\psi(x)$  vérifie l'équation

 $\left\{ \gamma^{\nu} \left( \frac{\partial}{\partial x_{\nu}} - i e A_{\nu}^{\text{ext}} \right) + m \right\} \psi(x) = 0,$ 

où les  $\gamma^{\gamma}$  sont les matrices de Neumann,  $A_{1,2,3}^{\rm ext} = 0$  et  $\Phi = -iA_{*}^{\rm ext}$  le potentiel du champ du noyau. Nous prenons  $\hbar = c = 1$ , et nous supposons que l'hamiltonien non perturbé contient l'énergie propre de l'électron, de telle sorte que m est la masse expérimentale. Dans ces conditions

$$\psi(x) = \sum_{n} a_{n} \varphi\left(\overline{r}\right) \exp -it \mathbf{E}_{n},$$

 $\varphi_n$  et  $E_n$  désignant les fonctions propres relativistes et les valeurs propres pour un champ coulombien et  $a_n$  les opérateurs d'absorption sur les différents niveaux.  $\psi(x)$  se décompose donc en deux parties : une partie à énergies positives et une partie à énergies négatives. On peut alors introduire la notion de « partie à o, 1 et 2 particules » comme l'a fait Schwinger (³) dans la représentation interaction. Enfin désignons par H l'hamiltonien d'interaction entre le champ de matière et le rayonnement et définissons S(t) par  $\partial S/\partial t = H$ . Les termes de diffusion du second ordre en e sont donnés par i [S, H]/2.

La soustraction des termes du vide peut maintenant s'effectuer en deux temps : tout d'abord, nous pouvons soustraire les termes de diffusion pour le champ coulombien du noyau en l'absence d'électrons, c'est-à-dire les termes du « vide polarisé ». Autrement dit, nous prenons d'abord les « termes à une particule » de i[S, H]/2.

Nous obtenons alors les termes de Waller et les termes banals correspondant au saut d'un électron sur un niveau d'énergie positive suivi du retour de l'électron sur son niveau de départ.

Puis, nous rajoutons les termes du « vide polarisé » et nous en retranchons les termes du vide (en l'absence du noyau). Ceci conduit évidemment aux termes de diffusion Delbrück du noyau :

(1) 
$$2\pi e^{2} \sum_{+--} \int dr \frac{\overrightarrow{\phi}_{--}^{*} \left(\stackrel{\leftarrow}{r}\right) \left(\stackrel{\leftarrow}{\alpha}, \stackrel{\leftarrow}{\mathbf{A}_{1}}\right) \varphi_{+} \left(\stackrel{\leftarrow}{r}\right) \varphi_{+}^{*} \left(\stackrel{\leftarrow}{r'}\right) \left(\stackrel{\leftarrow}{\alpha}, \stackrel{\leftarrow}{\mathbf{A}_{0}}\right) \varphi_{--} \left(\stackrel{\leftarrow}{r'}\right)}{\mathbf{E}_{+} - \mathbf{E}_{--} = \left|\stackrel{\leftarrow}{k}\right|}$$

(moins les termes du vide). Ici  $\overrightarrow{A}_0$  et  $\overrightarrow{A}_1$ , sont les ondes incidentes et diffusées et  $\left|\overrightarrow{k}\right| = \hbar \nu$  est l'énergie du quantum incident.

<sup>(3)</sup> Phys. Rev., 75, 1949, p. 651.

Ce sont des termes que ne donne pas la « théorie à un électron », qui ignore les paires et la polarisation du vide (le théorème de Dirac n'est donc pas entièrement rigoureux). Ils ont été calculés par Kemmer (4) en usant de l'approximation de Born et discutés récemment du point de vue de l'invariance de jauge par Le Couteur et Zienau (5).

Pour trouver maintenant comment ils sont modifiés par le shielding des électrons, il reste encore à calculer la correction due à l'interaction des électrons.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la persistance des structures géométriques dans le développement des théories physiques. Note de M<sup>ne</sup> Florence Aeschlimann, présentée par M. Louis de Broglie.

D'une théorie Th<sub>0</sub> à une théorie meilleure Th, la structure formelle de Th<sub>0</sub> persiste en partie dans Th. Pour les structures géométriques, deux cas : 1° connexions entre observateurs non modifiées, 2° connexions modifiées. En 1°, l'affaiblissement des structures porte seulement sur le système des coefficients des vecteurs (extension transcendante); structure minimale : anneau. Application à la quantification des champs.

Si une théorie physique Th est meilleure qu'une théorie Th<sub>0</sub> et la remplace, Th ayant un domaine d'adéquation plus large que Th<sub>0</sub>, il subsiste dans la théorie nouvelle, ainsi que l'a déjà indiqué M. M. Cazin (¹), une partie de la structure formelle de Th<sub>0</sub>. Pour établir ceci d'une façon précise, nous admettrons qu'une théorie physique est une théorie déductive sur laquelle on peut définir un algorithme et qui est adéquate sur un certain domaine expérimental. La formalisation de ces conditions mène aux énoncés de M. Cazin.

Quand on remplace une théorie physique par une théorie meilleure, deux cas se présentent : ou bien 1°, les connexions entre observateurs ne sont pas modifiées, ou bien 2°, les connexions sont modifiées et c'est le cas par exemple, dans le passage d'une théorie classique à une théorie relativiste. Dans le cas 2°, c'est la forme algébrique de la connexion entre les observateurs qui est modifiée; la transformation de la représentation spatio-temporelle des événements lors du passage d'un observateur à un autre observateur varie d'une théorie à l'autre. Dans les théories les plus courantes, l'ensemble de ces transformations forme un groupe et c'est dans ce groupe que la théorie nouvelle introduit un changement. Les algorithmes géométriques sont modifiés. On retrouve l'aucienne structure comme cas limite qu'on obtient en faisant tendre certaines

<sup>(\*)</sup> Helv. Phys. Acta, 10, 1938, p. 112.

<sup>(\*)</sup> Proc. Phys. Soc., 63, 1950, p. 1223.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 224, 1947, p. 541 et 805.

constantes vers zéro, ainsi lors du passage du groupe de Lorentz au groupe de Galilée, on fait tendre vers zéro la constante 1/c.

Dans le cas 1º l'invariance des connexions entre observateurs dans Th et Tho entraîne l'invariance des algorithmes géométriques dans les deux théories; il en est ainsi lors du passage d'une théorie classique à la théorie quantique correspondante. Un algorithme géométrique se définit au moyen d'un système de vecteurs de base  $|e_i|$ , d'un système de coefficients A et de diverses opérations definies dans  $(\mathfrak{A}, \{e_i\})$ . En outre, une théorie physique comprend un système de vecteurs de base associé à chaque observateur (référentiel) et la définition des transformations d'un système de base en un autre qui sont associées au passage d'un observateur à un autre. Les coefficients de ces transformations devront appartenir au système 3 des coefficients. Lors du passage de la théorie Th<sub>0</sub> à la théorie meilleure Th, ces transformations demeurent les mêmes. Par contre, les algorithmes géométriques peuvent se modifier de la facon suivante : le système de coefficients 3, de Th, devient le système de coefficients 3 dans Th. Comme Th doit fournir pratiquement les mêmes résultats que Tho dans le domaine d'adéquation de Tho, tout résultat de Tho devra s'exprimer dans Th au moyen des mêmes coefficients (condition de raccordement). Ceci impose que le système A soit une extension du système A<sub>0</sub>. Il se peut que dans cette extension, toutes les propriétés algébriques de A, ne subsistent pas; A aura une structure plus faible que A, mais c'est sur ce point seulement qu'il y a affaiblissement des structures géométriques dans le cas 1°. Si Tho par exemple, est une théorie classique, 30 est le corps des nombres réels et si Th est la théorie quantique correspondante, A est un anneau d'opérateurs et l'affaiblissement réside en la perte de la commutation de la multiplication et de l'existence de l'inverse. On peut limiter l'affaiblissement de la structure de 3 en admettant qu'une théorie permet de calculer des prévisions puisque alors, selon M. Destouches, on peut faire correspondre un opérateur à chaque grandeur. Le système A est alors un anneau d'opérateurs et ceci fixe sa structure minimale. Le passage de Th à Tho s'effectue par un processus de moyenne.

Le principe de correspondance de Bohr présente un côté formel qui résulte des considérations précédentes. Si l'on applique ces considérations à la théorie quantique des champs désignés ici par Th, cette dernière apparaît comme une théorie meilleure que l'électromagnétisme classique, Th<sub>0</sub>. Les quantités fondamentales de Th<sub>0</sub> sont les champs É, H, les potentiels  $\tilde{\Lambda}$ , V, le vecteur courant  $\hat{i}$ , la densit  $\hat{\rho}$ . Ces quantités sont des fonctions de points et du temps, ou sous forme relativiste, des fonctions de point de l'espace-temps. Comme dans le passage de Th<sub>0</sub> à Th les connexions entre observateurs ne sont pas modifiées, les structures géométriques se maintiennent et aux quantités

classiques correspondent respectivement des symboles &, R, A, P, I, R, appartenant à un système vectoriel dont les coefficients sont pris dans un anneau A d'opérateurs. La correspondance entre Th et Those traduit alors par un homéomorphisme entre l'algorithme géométrique de Th et celui de Th<sub>0</sub>. Une certaine relation d'équivalence = correspond à l'égalité classique (identité) et une relation réflexive, symétrique, non transitive, correspond à l'égalité qui figure dans les équations de Maxwell-Lorentz et l'on obtient des équations symboliques de forme Lorentzienne pour les champs. On voit ainsi que les seules considérations de persistance de structure formelle, c'est-à-dire de correspondance, suffisent pour fixer certains des caractères formels de la théorie quantique des champs. Par suite, il n'y a pas lieu de rejeter la considération des champs quantifiés pour décrire des interactions sous prétexte que ces champs cessent d'avoir une signification physique dans des domaines de très petite dimension, car la persistance des structures formelles classiques lors de la quantification leur donne déjà une signification, que l'on puisse ou non par la suite, leur attribuer une signification physique intrinsèque accessible à l'expérience.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Remarques sur quelques points de la théorie de R. P. Feynman. Note de M. Antoine Visconti, présentée par M. Louis de Broglie.

On groupe quelques résultats complétant et précisant certaines Notes précédentes : diverses formes de l'opérateur  $\mathfrak{U}_0$ ; interprétation d'une relation de la théorie des collisions; interprétation de l'équation intégrale de la fonction d'ondes.

1. Nous avons précédemment donné des conditions propres à déterminer  $\mathcal{F}(t,\tau)$  (1); il est facile de voir que ces conditions peuvent être interprétées comme conditions initiales au temps  $t=\tau$  et qu'alors :

$$\mathcal{F}(I,\tau) = -i\mathfrak{A}_0(I-\tau)R(\tau),$$

où U,, opérateur d'évolution du système libre, a la forme bien connue :

$$\mathfrak{U}_{0}(t-\tau)=e^{-i(t-\tau)\mathcal{H}_{0}(\mathbf{x})},$$

où  $\mathcal{H}_0(\mathbf{x})$  est hermitien. Cette première forme dissimule la variance relativiste de  $\mathfrak{Al}_0$ : elle introduit, en effet, une dissymétrie entre les variables spatiales et temporelles puisqu'elle transforme une fonction donnée à l'instant  $\tau$  et dans tout l'espace en une fonction de t. Il est intéressant d'associer à  $\tau$  des variables distinctes de  $\mathbf{x}$ , de sorte que la fonction du point spatio-temporel  $\boldsymbol{\xi}$ ,  $\tau$  soit

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 1711.

transformée en fonction du point x, t. Il suffit d'écrire :

$$\mathfrak{A}(t- au) = \int e^{-l(t- au)} \partial \mathcal{C}_{\sigma}(\xi) \, \hat{\sigma}(\mathbf{x}-\mathbf{\xi}) \, d^3 \mathbf{\xi} = \int \Sigma \tilde{\Phi}_{\sigma}(\mathbf{\xi}) \, \Phi_{\sigma}(\mathbf{x}) \, e^{-l\mathbf{E}_{\sigma}(t- au)} \, d^3 \mathbf{\xi},$$

d'où l'expression invariante de  $K_o$ . Si  $\mathcal{H}_o$  est l'hamiltonien relativiste de Dirac, un calcul classique permet d'écrire :

$$\mathfrak{U}_{0}(t-\tau) = i \int \left\{ \mathcal{R}_{0} - i \frac{\partial}{\partial t} \right\} D(\mathbf{x} - \mathbf{\xi}, \tau - t) \{.\} d^{2}\mathbf{\xi}.$$

Cette dernière expression rapprochée de l'expression de  $\psi(\mathbf{x}, t)$  par l'intégrale de surface de R. P. Feynman (²) montre l'équivalence, sur ce point particulier, de ces formulations et de celle de J. Schwinger (³). Il est d'ailleurs intéressant de rattacher cette dernière expression de  $\mathfrak{A}_0$  (les deux premières correspondant à deux solutions simples du problème aux valeurs initiales), à la solution de H. Poincaré de l'équation des ondes amorties (⁴).

2. Nous avons précédemment étudié la transformation de Laplace (5) appliquée à l'équation intégrale de l'opérateur U. Il est intéressant de remarquer que la formule :  $\psi(\mathbf{x}, t) = (2\pi)^{-1} \int \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{E}) e^{-i\mathbf{E}t} d\mathbf{E}$  réalise la décomposition de  $\psi$  suivant les fonctions propres appartenant au spectre continu et que  $\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{E})$  est l'amplitude de la fonction d'onde pour les valeurs de l'énergie voisines de E à  $d\mathbf{E}$  près. Ainsi donc la relation (3) de la Note citée en (5) entre les transformées de Laplace est simplement une relation entre des opérateurs spatiaux qui dans la théorie des collisions remplaceraient les opérateurs fonctions de t de la théorie générale. On a donc

$$\mathrm{U}(M,\,M_{\scriptscriptstyle 0}) \! = \! \mathrm{U}_{\scriptscriptstyle 0}(M,\,M_{\scriptscriptstyle 0}) + \mathrm{F}_{\scriptscriptstyle \mathrm{col}}(M,\,\mathrm{P}).\,\mathrm{U}(\mathrm{P},\,M_{\scriptscriptstyle 0}),$$

équation déjà étudiée dans la Note citée (5). Une forme explicite de cette équation est l'équation intégrale de la théorie des perturbations de noyau  $\sum \widetilde{\Phi}_n(\xi) \Phi(x) / (E-E_n).$ 

3. Nous avons précédemment étudié une solution approchée de l'équation d'ondes ( $^6$ ) et nous l'avons interprétée au moyen de diffusion. Il peut être intéressant de généraliser ce procédé et interpréter directement l'équation intégrale de  $\psi$  qu'on peut écrire

$$\psi(\mathbf{x},\,t) + \sum_{n} \int \chi_{n}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi};\,\tau) \psi(\boldsymbol{\xi},\,\tau) \,d^{3}\boldsymbol{\xi} \,d\tau \,e^{-i\mathbf{E}_{n}t} = \psi_{n_{0}}(\mathbf{x},\,t)$$

<sup>(2)</sup> R. P. FEYNMAN, Phys. Rev., 76, 1949, p. 753, form. (18).

<sup>(3)</sup> J. Schwinger, Phys. Rev., 74, 1948, p. 145 form. (2.23), (2.24).

<sup>(\*)</sup> A. VISCONTI, Diplôme d'Études supérieures, 1950, p. 50.

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 333.

<sup>(6)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 507. Cf. également renvoi (4), Comptes rendus, 232, 1951, p. 217.

$$\chi_n(\mathbf{x} - \mathbf{\xi}, \tau) = i\widetilde{\Phi}_n(\mathbf{\xi})\Phi_n(x) e^{i\mathbf{E}_n\tau}\mathbf{R}(\mathbf{\xi}, \tau).$$

L'interprétation reste substantiellement la même si l'on distingue entre diffusions effective et virtuelle : la relation précédente exprimant que l'état virtuel résultant de l'interférence de l'onde effective  $\psi$  et des ondes virtuelles de la sommation est identique à celui de l'instant initial. En notation quadridimensionnelle :  $\Phi_n(\mathbf{x})e^{-i\mathbf{x}_{nt}} = u_n e^{-ik_{nv}}(k_n \mathbf{x} = \mathbf{E}_n t - \mathbf{k}_n \mathbf{x})$ ; si l'on introduit la transformée de Fourier quadridimensionnelle  $\Psi(p)$  de  $\psi(\mathbf{x}, t)$  et si r(q) est celle de  $\mathbf{R}(\mathbf{x}, t) \neq 0$  entre  $t_0$  et t, l'équation précédente s'écrit :

$$\psi(\mathbf{x}, t) + \sum_{n} i(2\pi)^{-i} \int r(k_n - p; t_0, t) \Psi(p) d^*p. e^{-i(\mathbf{E}_n t - \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{x})} = \psi_{n_0}(\mathbf{x}, t),$$

l'interprétation est facile :  $i(2\pi)^4 r(k_n-p;t_0,t)$  est le coefficient de diffusion de l'amplitude  $\Psi(p)d^4p$ . L'amplitude de transition exacte entre  $n_0$  et  $n_1$  est

$$c_{n_0n_1} = (-i)(2\pi)^{-i}\tilde{u}_{n_1}\int r(k_{n_1}-p;t_0,t)\Psi(p)d^{k}p,$$

invariant relativiste avec  $t-t_0=\infty$ . Les approximations successives se calculent facilement

$$\begin{split} c_{n_0n_1}^{(1)} &= -i\tilde{u}_{n_1}r(k_{n_1} - k_{n_0}; \infty)u_{n_0}; \\ c_{n_0n_1}^{(2)} &= (-i)^2\tilde{u}_{n_1}\sum_{n}r(k_{n_1} - k_n; \infty) \times r(k_n - k_{n_0}; \infty).u_{n_0}, \end{split}$$

de même pour les approximations supérieures (7).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Schéma lagrangien de la théorie de l'électron de Flint (1). Note de M. Erik Alfsen, présentée par M. Louis de Broglie.

Un tenseur de rang deux,  $T^{\mu_{\gamma}}$ , de l'espace à cinq dimensions de Kaluza est défini en termes d'une fonction de Lagrange  $\mathcal{L}$ . En appliquant le formalisme ainsi obtenu à la fonction  $\mathcal{L}$  de la théorie de Dirac, on retrouve le tenseur  $R^{\mu_{\gamma}}$  de la théorie de Flint.

La propriété caractéristique de l'électron de décrire une géodésique nulle dans l'espace de Kaluza (²) conduit à remplacer  $\Psi_{\sigma}$  par  $(1/\beta)$   $(\partial \Psi_{\sigma}^*/\partial x^5)$  avec  $\beta = 2\pi i m_0 c/h$  et  $\Psi_{\sigma}^*$  par  $(1/\beta^*)(\partial \Psi_{\sigma}^*/\partial x^5)$ . La fonction de Lagrange, qui habituellement dépend des fonctions  $\Psi_{\sigma}$  et des dérivées spatiales et

<sup>(7)</sup> Un article en préparation se propose de relier les résultats obtenus dans les Notes citées.

<sup>(1)</sup> Proc. Roy. Soc., (A), 185, 1946, p. 14.

<sup>(2)</sup> FLINT, Phil. Mag., (7), 29, 1940, p. 330.

temporelles ainsi que des quantités conjuguées, ne sera plus maintenant fonction que des  $\partial \Psi_{\sigma}/\partial x^{\mu}$  et des  $\partial \Psi_{\sigma}^{*}/\partial x^{\mu}$  ( $\mu=1,2,3,4,5$ ).

La variation du Lagrangien donne

(1) 
$$\frac{\partial}{\partial x^{\mu}} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \Psi_{\sigma,\mu}} \right) = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \Psi_{\sigma,\mu}^{*}} \right) = 0$$

avec l'hypothèse habituelle que & est une fonction bilinéaire des quantités étoilées et non étoilées. Par analogie avec le cas quadridimensionnel, introduisons maintenant le tenseur de rang deux

$$(2) \qquad T^{\mu_{\nu}} = -\frac{\partial \, \mathcal{E}}{\partial \Psi_{\sigma,\nu}} \Psi_{\sigma,\nu} - \frac{\partial \, \mathcal{E}}{\partial \Psi_{\sigma,\nu}^{\star}} \Psi_{\sigma,\nu}^{\star} + \mathcal{E} \, \delta_{\mu,\nu} \qquad (\mu,\nu = 1,\,2,\,3,\,4,\,5).$$

Les composantes  $T_n^m(m, n=1, 2, 3, 4)$  seront les composantes usuelles du tenseur énergie-impulsion du champ  $\Psi$ . La composante  $T_5^m$  s'écrit

$$\mathbf{T}^{m}_{_{5}}\!=\!-\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\Psi_{\sigma,m}}\frac{\partial\Psi_{\sigma}}{\partial\boldsymbol{x}^{_{5}}}\!-\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\Psi_{\sigma,m}^{\star}}\frac{\partial\Psi_{\sigma}^{\star}}{\partial\boldsymbol{x}^{_{5}}}\!=\!-\frac{2\pi i\,m_{0}c}{h}\!\!\left(\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\Psi_{\sigma,m}}\Psi_{\sigma}\!-\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\Psi_{\sigma,m}^{\star}}\Psi_{\sigma}^{\star}\!\right)\!\!,$$

ce qui donne pour m=1, 2, 3, 4 le quadri-vecteur  $\widehat{f}$  qui joue le rôle de vecteur densité-flux. On a de même

$$\mathbf{T}^{\flat}{}_{\scriptscriptstyle{m}} = -\frac{h}{2\pi i m_{\scriptscriptstyle{0}} c} \bigg( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Psi_{\sigma}} \Psi_{\sigma, m} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Psi_{\sigma}^{\star}} \Psi_{\sigma, m}^{\star} \bigg).$$

La conservation du tenseur T<sup>u</sup>, s'exprimera en annulant sa divergence, qui s'écrit dans un continu à cinq dimensions

(3) 
$$T^{\mu\nu}_{,\nu} = \frac{\partial T^{\mu\nu}}{\partial x^{\nu}} + \Delta^{\mu}_{\alpha\nu} R^{\alpha\nu} + \Delta^{\nu}_{\alpha\nu} R^{\alpha\nu} = 0,$$

où  $\Delta^{\mu}_{\alpha\nu}$  est le symbole de Cristoffel dans cet espace.

Le formalisme de la théorie de Flint conduit à associer au tenseur à cinq dimensions  $T^{\mu}$ , un tenseur à quatre dimensions  $A^{m}_{n}$ , deux vecteurs  $A^{n}$ ,  $A^{n}$ . et un scalaire A.. On a, entre ces quantités, les relations suivantes :

$$T^{n} = A^{n}$$
,  $R^{n5} = A^{n}$ ,  $-\alpha \varphi_{r} A^{nr}$ ,  $R^{5n} = A^{n} - \alpha \varphi_{r} A^{rn}$ ,  $T^{55} = A^{n} - \alpha \varphi_{m} A^{m}$ ,  $-\alpha \varphi_{m} A^{m} - \alpha \varphi_{m} A^{m}$ ,  $(l, n = 1, 2, 3, 4)$ ,

où  $\alpha$  est la constante de Kaluza égale à  $e/m_0c^2$ . Si l'on considère le cas  $\mu = m(m=1,2,3,4)$  dans l'équation (3) ci-dessus et si l'on suppose que  $T^m$ , ne dépend plus de  $x^5$ , on obtient en tenant compte des expressions des  $\Delta^{\mu}_{\alpha\gamma}$  lorsque l'on néglige le champ de gravitation (3)

$$\frac{\partial \mathbf{A}^{mn}}{\partial x^n} = -\frac{1}{2} \alpha \mathbf{H}_{n}^{m} (\mathbf{A}^{n}, + \mathbf{A}, ^{n}).$$

<sup>(3)</sup> Une table complète des  $\Delta^{\mu}_{\alpha\nu}$  lorsque l'on néglige le champ gravitationnel et donnée par J. Cattermole, *Phil. Mag.*, nº 7, 33, 1942, p. 647.

Ceci conduit à identifier le vecteur quadri-dimensionnel (A."+A".)/2 au vecteur courant. On vérifie aisément que le cas  $\mu=5$  dans l'équation (3) donne la conservation de ce vecteur courant. Nous avons ainsi appliqué l'idée de Klein (1), d'unification de l'énergie, de l'impulsion et de la densité de courant en un seul tenseur, à la fonction de Lagrange du champ  $\Psi$ .

En théorie de Dirac on est amené à prendre pour fonction de Lagrange la quantité

$$\mathcal{C} = -rac{h^2}{8\pi^2 m_0} rac{\partial \Psi_{\sigma}^*}{\partial x^5} \epsilon^{\mu} rac{\partial \Psi_{\sigma}}{\partial x^{\mu}} + \mathrm{conj.}$$

Les ε<sup>μ</sup> étant reliés aux matrices de Dirac α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub>, α<sub>3</sub>, α<sub>4</sub>, par les relations

$$\varepsilon^1 = \alpha_1, \quad \varepsilon^2 = \alpha_2, \quad \varepsilon^3 = \alpha_3, \quad \varepsilon^4 = -i, \quad \varepsilon^3 = \alpha_4 - \alpha \varphi_m \alpha_m.$$

L'application des formules (1) donne les relations

$$\frac{\partial \Psi_{\sigma}^{\star}}{\partial x^{\mu}} \epsilon^{\mu} = 0 \qquad \text{et} \qquad \epsilon^{\mu} \frac{\partial \Psi_{\sigma}}{\partial x^{\mu}} = 0,$$

qui sont les expressions de l'équation de Dirac et de sa conjuguée. Le tenseur T<sup>u</sup>, s'écrit d'après la relation (2)

$$T^{\mu_{\gamma}} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \left[ \frac{\partial W_{\sigma}^*}{\partial x^5} \epsilon^{\mu} \frac{\partial W_{\sigma}}{\partial x^{\nu}} + \frac{\partial W_{\sigma}^*}{\partial x^{\nu}} \epsilon^{\mu} \frac{\partial W_{\sigma}}{\partial x^5} \right].$$

En posant  $\Pi_{\nu} = (h/2\pi i) (\partial/\partial x^{\nu}), T^{\mu}_{\nu}$  s'écrit

$$T^{\mu_{\nu}} = \frac{\mathit{c}}{2} (\Psi_{\sigma}^{\star} \epsilon^{\mu} \Pi_{\nu} \Psi_{\sigma} + \Pi_{\nu}^{\star} \Psi_{\sigma}^{\star} \epsilon^{\mu} \Psi_{\sigma}),$$

expression identique à celle obtenue par Flint (5).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur la théorie de la double diffusion Compton généralisée. Note M. Gérard Petiau, présentée par M. Louis de Broglie.

Expression générale de la section efficace correspondant au processus de double diffusion Compton généralisée dans lequel un corpuscule de spin  $\hbar/2$  absorbe un quantum d'un champ  $C_0$  de spin o où  $\hbar$  et émet deux quanta appartenant respectivement à des champs  $C_1$ ,  $C_2$  de spin o ou  $\hbar$ . Calcul complet dans le cas où les champs  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  sont de type pseudoscalaire.

Dans la double diffusion Compton généralisée, un corpuscule A, de spin  $\hbar/2$ , initialement dans un état d'énergie, impulsion et masse propre réduites  $K_i$ ,  $K_i$ ,  $\mu_i$ , représenté par une onde plane à énergie positive d'amplitude  $u_i$  absorbe un quantum  $(k_0, \mathbf{k}_0, \mu_0)$  d'un champ  $C_0$  de spin o ou h, émet les deux quanta

<sup>(4)</sup> Z. Phys., 46, 1927, p. 188.

<sup>(5)</sup> Proc. Roy. Soc., loc. cit., p. 21.

 $(k_1, \mathbf{k}_1, \mu_1), (k_2, \mathbf{k}_2, \mu_2)$  des champs  $C_4$  et  $C_2$  de spin o ou  $\hbar$ , et se trouve finalement dans l'état  $(K_j, \mathbf{K}_j, \mu_j)$  représenté par une onde plane à énergie positive d'amplitude  $u_j$ . L'ordre de l'absorption du quantum de  $C_0$  et de l'émission des quanta de  $C_1$  et  $C_2$  étant indifférent l'état final peut être obtenu de six façons différentes.

Pour étudier symétriquement ces six processus, nous considérerons l'absorption du quantum  $C_0$  comme équivalant à l'émission du quantum  $C_0'(-k_0, -k_0, -\mu_0)$  et nous désignerons par  $(k_l, k_l, \mu_l)$ ,  $(k_m, k_m, \mu_m)$ ,  $(k_n, k_n, \mu_n)$ , trois émissions successives amenant le corpuscule A de l'état  $K_i$  à l'état  $K_j$  par les états intermédiaires  $(K_p, K_p, \mu_p)$  suivant l'émission de  $k_l$  à partir de  $K_i$  et  $(K_q, K_q, \mu_q)$  suivant l'émission de  $k_m$  à partir de  $K_p$  (ou précédant l'émission de  $k_n$  conduisant à  $K_j$ ). Chacun des six processus sera alors caractérisé par une permutation de (0, 1, 2) attribuée aux indices l, m, n, les termes d'indices o étant changés de signe.

Nous aurons alors par les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement

$$\mathbf{K}_{i} + \mathbf{k}_{0} = \mathbf{K}_{j} + \mathbf{k}_{1} + \mathbf{k}_{2}, \quad \mathbf{K}_{l} + \mathbf{k}_{0} = \mathbf{K}_{j} + \mathbf{k}_{1} + \mathbf{k}_{2};$$

$$\mathbf{K}_{i} = \mathbf{K}_{j} + \mathbf{k}_{l} + \mathbf{k}_{m} + \mathbf{k}_{n}, \quad \mathbf{K}_{i} = \mathbf{K}_{j} + \mathbf{k}_{l} + \mathbf{k}_{m} + \mathbf{k}_{n};$$

$$\mathbf{K}_{p} = \mathbf{K}_{l} - \mathbf{k}_{l}, \quad \mathbf{K}_{q} = \mathbf{K}_{l} - \mathbf{k}_{l} - \mathbf{k}_{m} = \mathbf{K}_{l} + \mathbf{k}_{n}.$$

Dans les états intermédiaires, nous admettrons que la particule A prend successivement les masses  $\mu_p$  et  $\mu_q$  et nous écrirons

$$\mu_p = \mu_i - \mu_l + \delta_l = \mu_l - \varepsilon_l, \qquad \mu_q = \mu_l - (\mu_l - \delta_l) - (\mu_m - \delta_m) = \mu_l - \varepsilon_l - \varepsilon_m = \mu_j + \varepsilon_n$$

$$\mu_j = \mu_l - \varepsilon_l - \varepsilon_m - \varepsilon_n.$$

Les grandeurs  $\delta_l$ ,  $\delta_m$ ,  $\delta_n$  sont ici analogues à des énergies de liaison. Dans le concept de champ pur, on pose

$$\varepsilon_l = \varepsilon_m = \varepsilon_n = 0, \quad \mu_l = \delta_l, \quad \mu_m = \delta_m, \quad \mu_n = \delta_n \quad \text{d'où} \quad \mu_i = \mu_p - \epsilon_{\mu_{ij}} - \mu_{j}.$$

Nous écrirons

$$\begin{aligned} & \varkappa_l^2 = \mu_l^2 - \varepsilon_l^2, & \varkappa_m^2 = \mu_m^2 - \varepsilon_m^2, & \varkappa_n^2 = \mu_n^2 - \varepsilon_n^2, \\ q_{ij} = & - \mathbf{K}_i \mathbf{K}_j + (\mathbf{K}_i \mathbf{K}_j) + \mu_l \mu_j; & q_{il} = & - k_l \mathbf{K}_i + (\mathbf{k}_l \mathbf{K}_l) + \mu_l \varepsilon_l (i, j; l, m, n). \end{aligned}$$

Nous représenterons par

$$g_l igg(rac{\hbar c}{2 \mid k_l \mid}igg)^{rac{1}{2}} u_l^* \Omega_l u_p, \qquad \mathcal{E}_m igg(rac{\hbar c}{2 \mid k_m \mid}igg)^{rac{1}{2}} u_p^* \Omega_m u_q, \qquad \mathcal{E}_n igg(rac{\hbar c}{2 \mid k_n \mid}igg)^{rac{1}{2}} u_q^* \Omega_n u_j,$$

les éléments de matrice d'émission des quanta  $\mathbf{k}_l$ ,  $\mathbf{k}_m$ ,  $\mathbf{k}_n$ , les  $g_l$ ,  $g_m$ ,  $g_n$  désignant les constantes de couplage champ-corpuscule telles que les charges électriques ou mésiques. Nous écrirons alors l'élément de matrice global

$$\mathbf{H}^{l(\mathbf{t})} = \mathbf{\Sigma} \mathbf{P} \begin{pmatrix} lmn \\ \mathbf{o}_{1}_{2} \end{pmatrix} \frac{g_{l}g_{m}g_{n}}{\left(8 \hbar c k_{0} k_{1} k_{2}\right)^{\frac{1}{2}}} \frac{u_{l}^{\star} \Omega_{l} u_{p} u_{p}^{\star} \Omega_{m} u_{q} u_{q}^{\star} \Omega_{n} u_{j}}{\left(\mathbf{K}_{i} - k_{l} - \mathbf{K}_{p}\right) \left(\mathbf{K}_{j} + k_{n} - \mathbf{K}_{q}\right)}.$$

Posant

$$D_{ll} = (\mathbf{K}_{l} - k_{l})^{2} - \mathbf{K}_{p}^{2} = 2[-k_{l}\mathbf{K}_{l} + (\mathbf{k}_{l}\mathbf{K}_{l}) + \mu_{l}\varepsilon_{l}] + \mu_{l}^{2} - \varepsilon_{l}^{2} = 2q_{ll} + \varkappa_{l}^{2};$$

$$D_{jn} = (\mathbf{K}_{j} + k_{n})^{2} - \mathbf{K}_{j}^{2} = -2[-k_{n}\mathbf{K}_{j} + (\mathbf{k}_{n}\mathbf{K}_{j}) + \mu_{j}\varepsilon_{n}] + \mu_{n}^{2} - \varepsilon_{n}^{2} = -2q_{jn} + \varkappa_{n}^{2};$$

$$S_{l} = \mathbf{K}_{l} - (\mathbf{K}_{l}\boldsymbol{\alpha}) - \mu_{l}\alpha_{s}, \quad S_{j} = \mathbf{K}_{j} - (\mathbf{K}_{j}\boldsymbol{\alpha}) - \mu_{j}\alpha_{s}; \quad S_{ll} = S_{l} - S_{l}; \quad S_{jn} = S_{j} + S_{n};$$

$$S_{l} = k_{l} - (\mathbf{k}_{l}\boldsymbol{\alpha}) - \varepsilon_{l}\alpha_{s}, \quad S_{m} = k_{m} - (\mathbf{k}_{m}\boldsymbol{\alpha}) - \varepsilon_{m}\alpha_{s}; \quad S_{n} = k_{n} - (\mathbf{k}_{n}\boldsymbol{\alpha}) - \varepsilon_{n}\alpha_{s};$$

nous obtenons

$$\mathbf{H}^{\prime,4)} \!\!=\!\! \mathbf{\Sigma} \mathbf{P} \! \left( \frac{lmn}{\text{o.2.I}} \right) \! \frac{g_l g_m g_n}{\left( 8 \, \hbar \, c \, k_0 k_1 k_2 \right)^{\frac{1}{2}}} \! \frac{u_l^{\star} \, \Omega_l \mathbf{S}_{ll} \, \Omega_m \mathbf{S}_{jn} \, \Omega_n u_j}{\mathbf{D}_{ll} \, \mathbf{D}_{jn}} \cdot$$

Le calcul de la section efficace

$$d\sigma = \frac{\|\mathbf{k}_1\| \|\mathbf{k}_2\|^3 k_1 k_2 \mathbf{K}_0 \mathbf{K}_i\| \mathbf{H}^{\prime(1)}\|^2 dk_1 d\Omega_{\mathbf{k}_1} d\Omega_{\mathbf{k}_2}}{(2\pi)^3 h^2 c^2 \|(k_0 \mathbf{K}_0 - \mathbf{k}_0 \mathbf{K}_0)^2 - \mu_0^2 \mu_i^2\|^{\frac{1}{2}} \|\mathbf{k}_2 (\mathbf{k}_2 \mathbf{K}_i - k_2 \mathbf{K}_i)\|}$$

se ramènera au calcul de  $|H^{\prime(4)}|^2$  et par suite au calcul de la somme

$$\Sigma_{P} \begin{pmatrix} lmn, \ l'm'n' \\ \text{oil} \end{pmatrix} \frac{g_{l}g_{m}g_{n}g_{l'}g_{m'}g_{n'}}{(32\hbar c\,k_{0}k_{1}k_{2}\,K_{l}\,K_{j})\left(D_{il}D_{jn}D_{il'}D_{jn'}\right)}.$$

A titre d'exemple, nous effectuerons le calcul complet dans le cas où les champs  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  sont de type pseudo-scalaire  $\Omega_l = \Omega_m = \Omega_n = \alpha_5$  et « neutres », c'est-à-dire que les valeurs de  $g_l$ ,  $g_m$ ,  $g_n$  seront indépendantes de l'ordre de l'absorption ou de l'émission de  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ .

Utilisant les propriétés d'anticommutation de  $\alpha_5$  avec  $\alpha$ ,  $\alpha_4$ , nous avons immédiatement

$$\begin{split} ||\mathbf{H}'|^{(1)}|^2 &= \frac{g_0^2 g_1^2 g_2^2}{32 \, \hbar \, c \, k_0 \, k_1 \, k_2 \, \mathbf{K}_i \, \mathbf{K}_j} \mathbf{\Sigma} \mathbf{P} \binom{lmn, \; l' \, m'n'}{\text{o} \; \text{i} \; 2} \frac{\text{Trace} \left(\mathbf{S}_i \boldsymbol{\alpha}_5 \, \mathbf{S}_l \boldsymbol{\alpha}_5 \, \mathbf{S}_n \boldsymbol{\alpha}_5 \, \mathbf{S}_{n'} \boldsymbol{\alpha}_5 \, \mathbf{S}_{l'} \boldsymbol{\alpha}_5 \right)}{\mathbf{D}_{ill} \, \mathbf{D}_{jn} \, \mathbf{D}_{ill'} \, \mathbf{D}_{jn'}} \\ &= g_0^2 g_1^2 g_2^2 (8 \, \hbar \, c \, k_0 \, k_1 \, k_2 \, \mathbf{K}_i \, \mathbf{K}_j)^{-1} \, \mathbf{\Sigma} \mathbf{P} \binom{lmn}{\text{o} \; \text{i} \; 2} ||\mathbf{S}||^2, \end{split}$$

avec

$$\begin{split} - \|\mathbf{S}\|^2 &= (\mathbf{D}_{il}^2 \, \mathbf{D}_{jn}^2)^{-1} [4q_{il}q_{ln}q_{nj} + 2\varkappa_l^2 \, q_{in}q_{nj} + 2\varkappa_n^2 q_{il}q_{lj} + \varkappa_l^2 \varkappa_n^2 q_{ij}] \\ &+ (\mathbf{D}_{il}\mathbf{D}_{ln}\mathbf{D}_{jl}\mathbf{D}_{jn})^{-1} [(2q_{ln}^2 - \varkappa_l^2 \varkappa_n^2 q_{ij}) - 2q_{il}(q_{ln}q_{nj} + \varkappa_n^2 q_{lj}) - 2q_{in}(q_{nl}q_{lj} + \varkappa_l^2 q_{jn})] \\ &+ (\mathbf{D}_{il}^2 \, \mathbf{D}_{jn} \, \mathbf{D}_{jm})^{-1} [2q_{ll}(q_{ln}q_{jm} + q_{lm}q_{jn} - q_{lj}q_{mn}) + \varkappa_l^2 \, (q_{in}q_{jm} + q_{im}q_{jn} - q_{li}q_{nm})] \\ &+ (\mathbf{D}_{il} \, \mathbf{D}_{lm} \, \mathbf{D}_{jn}^2)^{-1} [2(q_{il}q_{mn} + q_{im}q_{ln} - q_{lm}q_{in})q_{nj} + \varkappa_n^2 (q_{il}q_{mj} + q_{im}q_{lj} - q_{ij}q_{lm})] \\ &+ (\mathbf{D}_{il} \, \mathbf{D}_{lm} \, \mathbf{D}_{jn} \, \mathbf{D}_{jl})^{-1} [2(q_{il}q_{ml} - q_{il}q_{mj})q_{ln} \\ &+ 2(q_{il}q_{mn} - q_{in}q_{ml})q_{lj} - \varkappa_l^2 \, (q_{in}q_{mj} + q_{im}q_{nj} - q_{ij}q_{mn})] \\ &+ (\mathbf{D}_{il} \, \mathbf{D}_{jn} \, \mathbf{D}_{jm} \, \mathbf{D}_{in})^{-1} [2(q_{in}q_{lm} - q_{im}q_{ln})q_{nj} \\ &+ 2(q_{ij}q_{ln} - q_{in}q_{lj})q_{nm} - \varkappa_n^2 (q_{il}q_{mj} + q_{im}q_{lj} - q_{ij}q_{lm})]. \end{split}$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Catalyse dans les systèmes protéiques. Note de M<sup>me</sup> Andrée Goudot, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que le schéma usuel de la théorie quantique de la catalyse est trop sommaire et que les effets catalytiques et enzymatiques en biologie peuvent être expliqués qualitativement au moyen de l'effet Jacques Winter.

La catalyse est expliquée en Mécanique ondulatoire au moyen d'une perturbation produite dans le système des molécules réagissantes par le catalyseur qui permet l'établissement d'une résonance quantique (effet tunnel), la résonance n'a lieu que si des niveaux énergétiques sont égaux dans la configuration des molécules avant et après la réaction; d'où un certain effet de spécificité du catalyseur : ce n'est que tel corps qui donne la perturbation convenable établissant la résonance. Ce schéma est trop sommaire pour décrire l'action enzymatique car il faut expliquer : 1º la spécificité due au substrat protéique; 2º l'effet catalytique provoqué par un très petit nombre de molécules d'enzymes; 3º l'influence de la concentration et effet de saturation par augmentation de la concentration; 4º la variation de l'effet avec la chaleur; 5º l'influence du liquide dans lequel se trouvent les macromolécules. La théorie rappelée ci-dessus ne fournit pas ces explications. Les réactions biologiques ayant lieu en milieu liquide, si des actions perturbatrices se font sentir sur les macromolécules réagissantes, la présence des molécules liquides ne peut être négligée (d'ailleurs des variations dans la composition des liquides arrêtent le phénomène). Alors au lieu de l'Hamiltonien de la théorie quantique usuelle :

$$H_0 = H_M + R$$
,

où  $H_{\text{M}}$  est l'Hamiltonien des molécules réagissantes et R le potentiel perturbateur du catalyseur tel qu'il y ait des fonctions d'ondes  $\psi_{\text{I}}$  et  $\psi_{\text{II}}$  des configurations avant (I) et après (II), pouvant entrer en résonance  $(E_4=E_2)$ , on doit considérer un Hamiltonien de la forme

$$H \mathrel{\mathop:}= H_\mathtt{M} + H_{(\mathtt{L})} + H_{(\mathtt{C})} + V_{(\mathtt{M},\mathtt{L})} + V_{(\mathtt{L},\mathtt{C})} + V_{(\mathtt{M},\mathtt{C})},$$

où  $H_{(L)}$  est l'Hamiltonien des molécules du liquide,  $H_{(C)}$  l'Hamiltonien du catalyseur (enzyme),  $V_{(M,C)}$  les termes d'interaction entre molécules réagissantes et molécules liquides,  $V_{(M,C)}$  les termes d'interaction entre molécules réagissantes et enzyme; cette fois ce terme est d'importance secondaire, alors que dans la théorie usuelle  $R = V_{(M,C)}$ . En première approximation et par un processus de moyenne, la moyenne des termes  $H_{(L)} + H_{(C)} + V_{(M,L)} + V_{(M,C)} + V_{(M,C)}$  peut être représentée par un potentiel R, d'où le maintien des résultats qualitatifs de la théorie usuelle. Mais R n'est pas un véritable potentiel, car l'action perturba-

trice change avec les fluctuations des essaims et la schématisation par R est trop sommaire. A première vue, on penserait que les molécules liquides forment un écran venant atténuer l'action du catalyseur (qui s'exerce par des forces électrostatiques) et de limiter son activité à son voisinage immédiat, d'où rareté de l'effet et difficulté à expliquer l'importance d'une réaction catalysée par un très petit nombre de molécules, mais cette vue est inexacte.

L'effet J. Winter (¹) montre que les molécules du liquide jouent un tout autre rôle qui est essentiel et permet d'expliquer les cinq caractères indiqués plus haut : les protéines vont influencer les essaims de molécules du liquide qui sont dans leur voisinage (termes  $V_{\text{M.L.}}$  et  $V_{\text{L.C.}}$ ), sélectionnant certaines structures d'essaims qui entreront en résonance avec la structure de la protéine. Des chaı̂nes d'essaims vont lier protéines réagissantes et enzyme, la liaison ne s'établissant que s'il y a accord de structure entre l'enzyme et les macromolécules réagissantes. La rareté dans le temps de l'établissement de ces chaı̂nes compensant la portée dans l'espace de l'interaction. La nécessité, pour que s'établissent des chaı̂nes de résonance, entre enzyme, essaims de molécules du liquide, macromolécules de la réaction, explique la spécificité de l'action enzymatique, due à la structure protéique de l'enzyme. Les actions s'exerçant à longue distance par l'intermédiaire des chaı̂nes d'essaims permettent de comprendre qu'on obtienne un rendement notable avec de très faibles concentrations en enzyme.

Si la concentration en enzyme augmente à un certain moment, un effet de saturation se fait sentir : de nouvelles chaînes ne peuvent s'établir, car les essaims non encore enchaînés n'ont pas une structure capable d'entrer en résonance avec les protéines présentes, malgré les variations qu'ils subissent. Si on élève la température, l'action enzymatique peut cesser, même sans altération de l'enzyme, par rupture de résonance avec les essaims : par suite de l'agitation thermique, les essaims deviennent de plus en plus petits lorsque la température croît, et s'ils sont trop petits, ils cessent de pouvoir entrer en résonance avec les structures des macromolécules. Un abaissement de température diminue le facteur de Boltzmann e -E, KT, multipliant la probabilité d'un essaim à structure d'énergie E, ce qui diminue le rendement de la réaction. (Le schéma quantique usuel est incapable d'expliquer la cessation de l'effet catalytique par augmentation de la température.) Si la composition du liquide change, les essaims ont leur structure modifiée, et la résonance va cesser. L'effet J. Winter explique donc bien les cinq caractères indiqués au début, concernant l'action enzymatique. Ce qui précède explique aussi qu'un virus, un gène ou un gènoïde, au sein d'une cellule, oriente selon sa propre structure certaines parties de la cellule.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 226, 1948, p. 704 et 230, 1950, p. 626.

PYROTECHNIE. — Sur la détonation d'explosifs secondaires par une étincelle électrique. Note (\*) de M. Rudi Schall, présentée par M. Georges Darrieus.

L'excitation des explosifs secondaires par des décharges électriques commence par une déflagration qui, dans un délai de 10-6 à 10-6 sec, se transforme en détonation.

L'énergie électrique nécessaire est du même ordre de grandeur que l'énergie correspondant à la chaleur d'explosion de l'amorce d'explosif primaire ou l'énergie mécanique du mouton assurant la détonation dans les conditions habituelles.

Dans une Note récente J. et J. Basset (¹) ont montré qu'il est possible d'exciter la détonation d'explosifs secondaires (comme la penthrite et l'hexogène) directement par des étincelles. Nous avons, déjà depuis quelque temps, étudié le mécanisme de cet amorçage, qui s'est montré analogue à celui connu pour l'amorçage des explosifs solides par choc (²): l'étincelle, soumettant l'éclateur à une pression dynamique, y produit une combustion rapide et progressive devant le front de laquelle l'onde de détonation naît à une certaine distance.

Notre dispositif d'essai, conçu pour étudier le phénomène de la décomposition en lumière propre à l'aide d'une caméra à tambour tournant (³), est représenté sur la figure 1 en même temps que le circuit électrique utilisé. L'explosif, tassé ou légèrement comprimé, se trouve à l'intérieur d'un tube fendu en cuivre formant une électrode; l'autre, en forme de bouchon métallique, est mise à petite distance du tube. L'ensemble est monté dans un tube en verre couvert de carton noirci ménageant une fente pour observer la luminosité de l'explosif en cours de décomposition.

La figure 2, prise avec la camera à tambour tournant, montre la naissance de l'onde de détonation dans l'hexogène à partir d'une explosion produite par une forte étincelle. Dans la phase précédant la détonation, le phénomène présente une structure périodique, même s'il ne se produit pas ultérieurement une détonation (voir fig. 3 montrant la déflagration de la tolite produite par une décharge un peu trop faible pour provoquer la détonation). Le délai et, avec lui, la distance entre l'étincelle et le point de départ de la détonation dépendent de différents paramètres, dont l'énergie de la décharge, la nature de l'explosif, sa grosseur de grain et la densité de chargement sont les plus importantes. Le

<sup>(\*)</sup> Séance du 29 janvier 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 759.

<sup>(2)</sup> Bowden et Yoffe, Symp. on combustion and flame and explosive phenomena, 3, 1949, p. 551.

<sup>(3)</sup> Ce procédé permet de distinguer nettement si vraiment il y a eu détonation ou seulement déflagration. Ni le bruit ni l'éclatemenr de l'enveloppe, qui ont servi dans la Note précitée, ne sont des critères suffisants.

retard augmente avec la grosseur de grain, la densité de chargement, la constante de temps du circuit électrique et le diamètre du tube; il diminue avec l'énergie de l'étincelle et la sensibilité de l'explosif. La figure 4 montre que le délai est à peu près inversement proportionnel à la tension de la capacité déchargée.

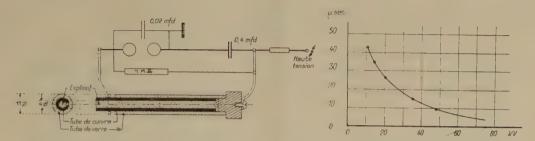


Fig. 1. — Dispositif d'essai et circuit électrique.

Fig. 4. — Le délai d'amorçage en fonction de la tension (hexogène technique  $\Delta = 1 \text{ g/cm}^3$ ).

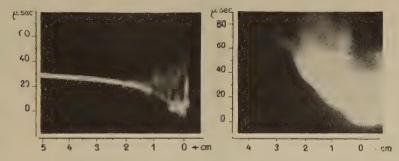


Fig. 2. — Naissance de l'onde de détonation dans l'hexogène amorcée par une décharge de 13 kV.

Fig. 3. — Explosion de tolite amorcée par 30 kV.

Pour une installation à données connues, l'énergie électrique minimum pour l'amorçage est bien déterminée (à 4% près). Elle peut par conséquent servir pour caractériser la sensibilité d'un explosif. Il ressort du tableau suivant comparant les énergies exigées pour les différentes natures d'amorçage, — évidemment cette comparaison ne peut avoir qu'un caractère grossier vu les conditions d'essai très différentes — que l'énergie excitatrice est du même ordre de grandeur que la chaleur d'explosion d'un explosif primaire (par exemple azoture de plomb) ou l'énergie mécanique du mouton assurant l'amorçage.

Explosif.	Nature d'amorçage.	Source d'énergie.	Énergie excitatrice.
Tolite.	Mécanique Thermochimique Électrique	2 <sup>kg</sup> -00° <sup>m</sup> o <sup>g</sup> , o4 PbN <sub>6</sub> o,4 µF-31 kV	1,8 m/kg = 18.10 <sup>7</sup> erg 15 cal = 63  » 190 Wsec = 190  »
Hexogène.	Mécanique  Thermochimique  Électrique	2 <sup>kg</sup> –30 <sup>cm</sup> o <sup>g</sup> , o2 PbN <sub>6</sub> o,4 µF–10 kV	0.6 m/kg = $6.10^7$ erg 7.5 cal = $32$ » 20 Wsec = $20$ »

Le fait qu'il n'a pas été possible de faire détoner immédiatement par étincelle de petites quantités d'explosif secondaire sans enveloppe, prouve quand même que la nature de l'excitation par étincelle est bien différente de l'initiation par explosif primaire. Alors que ceux-ci créent à la surface de l'explosif secondaire des conditions physiques assurant la détonation, la décharge électrique n'y produit qu'une combustion qui par la suite peut se transformer en détonation si les conditions extérieures sont favorables.

ÉLECTRICITÉ. — Sur les dimensions optima d'un cadre de réception à fil divisé. Note de M. Antoine Colombani, présentée par M. Gustave Ribaud.

On sait que lorsque des fils rapprochés sont parcourus par un courant de haute fréquence, le champ magnétique produit à l'intérieur de l'un deux par les courants voisins n'est pas négligeable par rapport à celui que le fil lui-même produit dans son intérieur. La distribution du courant dans le fil est très différente et la résistance apparente plus grande que ne le fait prévoir l'application des formules de l'effet Kelvin relatives à des conducteurs très éloignés.

J'ai établi dans une publication antérieure (¹) une formule qui donne la résistance en H. F. d'un bobinage hélicoïdal à fil divisé en N brins de rayon r:

$$(1) \qquad \qquad R_F \!=\! R_0 \! \left\lceil 1 + \frac{\eta \beta}{\alpha} \! \left( \frac{\pi}{D} \, r^3 \omega \gamma n \, N \right)^2 \right\rceil$$

ou

(2) 
$$R_{F} = \frac{L}{\beta r^{2}} \left[ \frac{1}{\gamma Nn} + \frac{\eta \beta}{\alpha} \left( \frac{\pi}{D} r^{3} \omega \right)^{2} \gamma Nn \right],$$

 $R_o$  est la résistance sur courant continu; n le nombre total de spires;  $\gamma$  la conductibilité; D le diamètre moyen d'enroulement;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , sont des coefficients qui ne dépendent que de la forme de la bobine et non de ses dimensions :

$$\alpha = \frac{el}{D^2}, \quad \beta = \frac{\pi^2 D}{l}, \quad \gamma = \frac{e}{D}$$

(l, longueur axiale; e, profondeur d'enroulement).

Enfin, le rayon des brins satisfait à la condition :  $r \ll \varepsilon$  ( $\varepsilon = (2\pi\omega\gamma)^{-1/2}$ ). Supposons que nous utilisions une telle bobine comme cadre de réception. La quantité à rendre minimum dans ce cas est

$$\theta = \frac{R_F}{\omega_2 LS},$$

en appelant S sa surface ( $S = \pi n D^2/4$ ). La valeur de la self induction n'étant pas déterminée à priori, on peut, comme nous l'avons déjà vu, s'imposer la

<sup>(1)</sup> J. Phys., 10, 1949.

condition d'être au-dessus de la longueur d'onde propre dans un rapport déterminé en utilisant l'expression de la capacité sous la forme  $\Gamma = kD$ , k étant un coefficient de l'ordre de 10<sup>-20</sup>.

En éliminant L au moyen de la condition de résonance  $\omega^2 L\Gamma = 1$  on obtient, pour l'expression à rendre minimum, la valeur

$$\theta = \frac{\mathrm{R_F}}{\omega^2 \mathrm{LS}} = \frac{4}{\pi \omega r^2 \mathrm{D}} \sqrt{\frac{k}{\beta}} \left[ \frac{1}{\gamma \mathrm{N} n} + \frac{\pi^2 \eta \beta \omega^2 r^6}{\alpha \mathrm{D}^2} \gamma \mathrm{N} n \right].$$

Si l'on se donne l'encombrement défini par D, l'expression entre crochets est minima pour

(4) 
$$\gamma N n = \frac{D}{\pi \omega r^3} \sqrt{\frac{\alpha}{\eta \beta}}.$$

Comme  $R_0 = nD/\gamma Nr^2 = n^2 \pi r \omega \left( \sqrt{r_i \beta/\alpha} \right)$  et  $L = \beta n^2 D$ , on voit que pour la condition (4) on a le résultat suivant :

(5) 
$$R_{F} = \mathcal{R} = 2 n^{2} \pi r \omega \sqrt{\frac{\eta \beta}{\alpha}} = 2 R_{0}.$$

Le minimum de l'expression  $\theta$  a donc lieu quand la résistance en haute fréquence est double de la résistance ohmique.

Avec les valeurs (3) on obtient  $\mathcal{R} = (2Lr\omega/D)$ , valeur remarquable indépendante de  $\gamma$ , donc de la nature du métal, et

(6) 
$$\theta = \frac{8r}{D^2} \sqrt{\frac{k\eta}{\alpha}} = \frac{8r}{D^2} \sqrt{\frac{kD}{\ell}}.$$

Il y a donc intérêt à choisir les dimensions les plus grandes et le brin le plus fin. D'autre part, la capacité répartie est d'autant plus faible que le volume du métal est petit par rapport à celui de la gorge qui le contient. Ce rapport  $\delta = (\pi r^2 N n/\alpha D^2)$  vaut à l'optima

(7) 
$$\delta = \frac{1}{\omega \gamma r D} \sqrt{\frac{1}{\alpha \beta \eta}} = \frac{1}{\pi \omega \gamma r e}.$$

Le rayon r est faible, sa valeur maxima est fixée par la condition de pénétration. On a déjà montré en effet que pour la résistance optima  $\mathcal{R}$  la pénétration  $\varepsilon = (2\pi\omega\gamma)^{-1/2}$  est égale au rayon du brin et le champ est encore uniforme. Il y a donc intérêt, pour diminuer  $\delta$ , à augmenter la profondeur d'enroulement e, ce qui conduit à diminuer la longueur axiale d'enroulement l.

De cette façon, le bobinage n'est pas compact et le coefficient k inférieur à  $(1/r^2)(r=3.10^{10} \text{ C. G. S.})$ .

Le cadre doit donc correspondre à une bobine relativement plate de grand diamètre moyen et dont la résistance est déterminée par (5). On a d'ailleurs constaté que c'est pour cette forme que le rapport signal/bruit est maximum (supérieur à celui de l'antenne).

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — Sur les propriétés optiques de la lentille électrostatique indépendante à électrode centrale épaisse. Note de M. ÉDOUARD REGENSTREIF, présentée par M. Louis de Broglie.

En généralisant les calculs effectués précédemment (1), on peut écrire les équations de la trajectoire transgaussienne (2) à l'intérieur de la lentille

α et β étant définis dans (1).

La continuité de la trajectoire et de sa dérivée permet encore de calculer les coefficients A,  $\varphi$ , C, D,  $A_1$ ,  $\varphi_1$ , B et  $\psi$  de la trajectoire en fonction du paramètre fondamental de la lentille  $x = \Phi(\phi)/\Phi(z_2)$  et de l'incidence du rayon  $r_0/z_2$ .

On peut des lors déterminer les propriétés optiques de la lentille.

En posant

$$\begin{cases}
\alpha_{0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arcsh}(k - k_{1}) z_{2} \sqrt{\frac{2\alpha^{2}}{2 - A^{2}\alpha^{2}}}, \\
\alpha_{1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arcsh}(k - k_{1}) z_{2} \sqrt{\frac{2\alpha^{2}}{2 - A^{2}\alpha^{2}}}; \\
\beta_{0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arcsin}(1 - k) z_{2} \sqrt{\frac{2\beta^{2}}{2 + r_{0}^{2}\beta^{2}}}, \\
\beta_{1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{arcsin}(1 - k) z_{2} \sqrt{\frac{2\beta^{2}}{2 + R^{2}\beta^{2}}}; \\
\beta_{1} = \frac{2(k - k_{1})(1 - k_{1})x + (1 - x)\left[2(k - k_{1})^{2} - \left(\frac{r_{0}}{z_{2}}\right)^{2} \operatorname{ch}^{2}\beta_{0}\right]}{2(1 - k)(1 - k_{1}) + (1 - x)\left[\left(\frac{r_{0}}{z_{2}}\right)^{2} \operatorname{ch}^{2}\beta_{0} - 2(1 - k)^{2}\right]}, \\
\lambda_{1}^{2} = \frac{2(k - k_{1})(1 - k_{1}) + (1 - x)\left[2(k - k_{1})^{2} - \left(\frac{A_{1}}{z_{2}}\right)^{2} \cos^{2}(\alpha_{1} - \varphi_{1})\right]}{2(1 - k)(1 - k_{1}) + (1 - x)\left[\left(\frac{A_{1}}{z_{2}}\right)^{2} \cos^{2}(\alpha_{1} - \varphi_{1}) - 2(1 - k)^{2}\right]}, \\
\alpha_{0} - \operatorname{arctg}\lambda_{0} \operatorname{th}\beta_{0} = \delta_{0}, \qquad \alpha_{1} - \operatorname{arctg}\lambda_{1} \operatorname{th}\beta_{1} = \delta_{1},
\end{cases}$$
(5)

<sup>(1)</sup> E. REGENSTREIF, Comptes rendus, 232, 1951, p. 604.

<sup>(2)</sup> E. REGENSTREIF, Comptes rendus, 230, 1950, p. 1650.

on trouve pour la distance focale en régime transgaussien

avec

(7) 
$$\frac{1}{f_1} = \frac{\beta A}{r_0 \lambda_2} \sqrt{\frac{ch^2 \beta_1 + \lambda_1^2 sh^2 \beta_1}{2 + B^2 \beta^2}} \left[ \cos \delta_0 \sin \delta_1 + \sqrt{\frac{2 - A_1^2 \alpha_2}{2 - A^2 \alpha^2}} \sin \delta_0 \cos \delta_1 \right],$$

(8) 
$$\frac{1}{f_1} = -\frac{2\alpha\beta k_1 z_2 \mathbf{A}}{r_0 \lambda_2 \sqrt{2 - \mathbf{A}^2 \alpha^2}} \sqrt{\frac{\cosh^2 \beta_1 + \lambda_1^2 \sinh^2 \beta_1}{2 + \mathbf{B}^2 \beta^2}} \sin \delta_0 \sin \delta_1.$$

Comme dans le cas gaussien, la lentille peut être considérée ici comme un système de deux lentilles minces accolées, le terme  $1/f_1$  correspondant à la distance focale de lentille à électrodes minces et le terme  $1/f_2$  représentant la contribution de l'épaisseur.

Les conclusions suivantes se dégagent des calculs développés en (1) et ici :

- A. Régime Gaussien. a. Dans les régions où  $1/f_1$  est positif, les distances focales seront augmentées par rapport à celles des lentilles minces. Par contre, dans les régions où  $1/f_1$  est négatif, les pouvoirs convergents seront augmentés (en valeur absolue) par rapport à celles des lentilles minces.
- b. L'influence du terme dû à l'épaisseur, en général d'autant plus forte que l'épaisseur elle-même est plus forte, est négligeable pour x voisin de 1. En particulier, les lentilles fortement dévoltées par rapport aux conditions unipotentielles et les lentilles à grand rayon central auront sensiblement la même distance focale, quelle que soit leur épaisseur.
- c. Par contre, pour les faibles valeurs de x, le terme  $1/f_2$  devient prépondérant, notamment pour les épaisseurs importantes. On pourra obtenir ainsi des convergences très nettement supérieures (en valeur absolue) à celles que permet de prévoir la théorie de la lentille mince.
- d. Pratiquement il sera d'autant plus difficile de réaliser des images gaussiennes d'ordre supérieur (c'est-à-dire à l'aide de rayons ayant oscillé plusieurs fois autour de l'axe) que l'épaisseur sera plus forte. Pour  $R_1 < z_1$  il sera impossible d'obtenir des images d'ordre trois lorsque  $z_1 \ge z_2/2$ .
- B. Régime transgaussien. a. Le terme  $1/f_2$  qui représente la contribution de l'épaisseur peut être ici positif ou négatif. Dans la région normale de fonctionnement (1/f) positif) la convergence de la lentille pourra donc augmenter ou diminuer lorsqu'on s'éloigne de l'axe (valeurs croissantes de  $r_0/z_2$ ) suivant la valeur de x.
- b. Il existe une valeur remarquable de x pour laquelle le pouvoir convergent est indépendant de l'incidence : la distance focale est constante lorsque  $r_0/\bar{z}_2$  varie. Il en résulte que ce point remarquable, qui correspond au maximum de 1/f, peut être déterminé en se limitant strictement au régime gaussien.

Toutes ces conclusions sont en très bon accord avec l'étude expérimentale

du pouvoir convergent (3), (4).

Pratiquement, le constructeur de lentilles électroniques aura avantage à mettre en jeu le paramètre « épaisseur » dans la réalisation judicieuse de son appareillage.

EFFET RAMAN. — Influence des substitutions sur la conjugaison des doubles liaisons et l'intensité des spectres Raman. Note (\*) de M<sup>ne</sup> Monique Harrand et M. Henri Martin, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons cherché dans ce travail comment la position et la nature d'un radical influent sur la conjugaison des doubles liaisons.

L'un de nous a déjà montré de quelle manière la conjugaison des liaisons non saturées affecte l'intensité des raies Raman (¹). Il s'agit ici de l'influence des radicaux substitués dans le cinnamate d'éthyle qui est un corps fortement conjugué et dont le spectre Raman est intense. Dans le cas de l'α-méthyl-cinnamate d'éthyle C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH=C(CH<sub>3</sub>)—CO—O—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, le spectre Raman, bien qu'aussi intense que celui du cinnamate d'éthyle par rapport à la raie Rayleigh, est en valeur absolue, près de deux fois plus faible. L'intensité est encore plus affaiblie si la substitution n'a plus lieu en α mais en β

$$C_6 H_3 - C(CH_3) = CH - CO - O - C_2 H_3;$$

la double substitution  $\alpha\beta$ 

$$C_0 H_3 - C(CH_3) = C(CH_3) - CQ - O - C_2 H_3$$

apporte encore par rapport au dérivé β un léger affaiblissement.

Les raies les plus fortement perturbées sont celles qui sont comprises entre 1600 et 1750 cm<sup>-1</sup> (celles du noyau benzénique : 1605 ; de C=C : 1640 et de C=O : 1716 cm<sup>-1</sup>) dont l'intensité est quinze à soixante fois plus faible dans l' $\alpha\beta$ -diméthylcinnamate d'éthyle que dans le cinnamate d'éthyle. Si l'on compare maintenant l'intensité des raies Rayleigh et que l'on prenne pour unité celle du cinnamate non substitué, on obtient respectivement 0,51, 0,28 0,24 pour l' $\alpha$ , le  $\beta$ -méthylcinnamate et l' $\alpha\beta$ -diméthylcinnamate.

Nous avons poursuivi cette étude avec les halogènes : l'α-bromocinnamate d'éthyle fournit un bon spectre Raman mais le dérivé β n'a rien donné, d'une part parce que sans doute il diffuse moins que l'α-bromo comme le β-méthyl

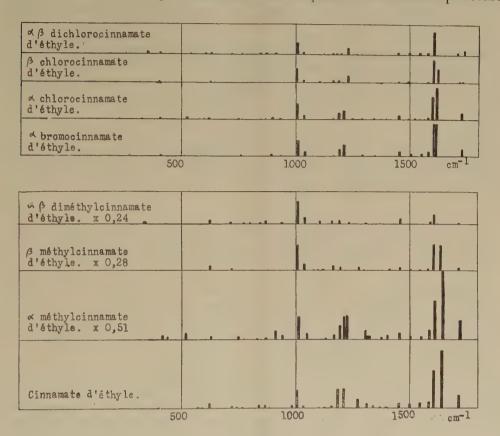
<sup>(3)</sup> F. Heise et O. Rang, Optik, juillet 1949, p. 201-216.

<sup>(\*)</sup> F. Heise, Optik, nov.-déc. 1949, p. 479-489.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Mile M. HARRAND, Comptes rendus, 229, 1949, p. 187 et 1217.

diffuse moins que l'a-méthyl et d'autre part parce que le produit obtenu était fortement coloré en jaune. Nous avons donc repris ce travail avec les chlorures qui sont à peine colorés et qui nous ont donné de beaux spectres. A cause de la coloration légère des produits nous n'avons pas fait de mesures photomé-



triques des intensités, mais les mesures visuelles et la comparaison des temps de pose montrent que le phénomène est identique avec les halogénures et avec les dérivés méthylés: le  $\beta$ -chlorocinnamate d'éthyle et l' $\alpha\beta$ -dichlorocinnamate sont environ deux fois moins intenses que l' $\alpha$ -chloro, lui-même moins intense que le cinnamate d'éthyle.

La substitution d'un radical à un hydrogène perturbe aussi la valeur des fréquences : la fréquence de C=C varie avec la position et la nature du radical, elle décroît quand le poids du radical augmente. Au contraire la fréquence de C=O reste rigoureusement constante dans les dérivés méthylés (1716 cm<sup>-1</sup>), alors que son intensité varie beaucoup. Les fréquences caractéristiques du noyau sont peu altérées par les substitutions.

Le tableau donne l'intensité des raies Raman rapportées à la raie Rayleigh. Les nombres placés en tête des spectres donnent les intensités respectives des raies Rayleigh. Pour les halogénures, les intensités sont très approximatives. Il ressort de cette étude que les lois de la conjugaison ne sont pas suffisantes pour expliquer l'exaltation de l'intensité : en effet, bien que les molécules méthylées en  $\alpha$  et en  $\beta$  soient presques planes, les intensités de leurs spectres sont bien différentes de celle du cinnamate d'éthyle; d'autre part le  $\beta$ -méthyl est un peu moins gauche que l' $\alpha$ -méthyl et son spectre est moins intense que celui de ce dernier.

L'exaltation des réfractions moléculaires varie dans le même sens que l'exaltation des spectres Raman : cinnamate d'éthyle 3,62; α·méthyl 3,16; β-méthyl 2,63; αβ-diméthyl 0,98. Donc l'introduction des groupes CH<sub>3</sub> affaiblit la conjugaison et diminue l'exaltation de la réfraction moléculaire.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — L'influence des électrodes dans la décharge entre cylindres coaxiaux dans l'air comprimé. Note (\*) de M. WILLIAM BRIGHT, présentée par M. Frédéric Joliot.

Des expériences sur la décharge dans l'air comprimé entre cylindres coaxiaux ont montré que, aux fortes pressions, le métal constituant l'anode aussi bien que celui de la cathode ont une influence considérable sur la tension disruptive.

Les études (1), (2), (3) sur la décharge dans les gaz comprimés à champ uniforme ont montré que, aux fortes pressions, la tension disruptive dépend des métaux constituant les électrodes. L'émission froide de la cathode était considérée comme responsable de ce fait.

Le présent travail a pour but la recherche de l'influence de la nature des électrodes sur la tension disruptive dans le cas d'un champ électrique non uniforme.

Les électrodes étaient constituées par deux cylindres coaxiaux bien polis, de diamètre  $13^{mm}$ , 6 et  $5^{mm}$ . Comme cylindre intérieur on a utilisé de l'acier inoxydable, du cuivre, du dural, du nickel et du chrome, et comme cylindre extérieur de l'acide inoxydable, du cuivre et du dural. On a également essayé le dural oxydé (épaisseur de la couche  $\sim 25^{\mu}$ ) et le cuivre oxydé (Cu<sub>2</sub>O). La tolérance admise dans les dimensions des cylindres était  $\pm$  o<sup>mm</sup>, o5. La paire d'électrodes choisie était montée rigidement sur un support isolant et mise dans une enceinte sous pression. Comme générateur de haute tension, on a utilisé deux machines électrostatiques à transporteurs conducteurs donnant un débit de 100  $\mu$   $\Lambda$  sous 250 kV. La tension était mesurée à l'aide d'un spintermètre à sphères de  $25^{cm}$  de diamètre.

(3) Young, J. Appl. Phys., 21, 1950, p. 222.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> FELICI et MARCHAL, Rev. Gén. d'Électr., 17, 1948, p. 155.

<sup>(2)</sup> TRUMP, CLOUD, MANN et HANSON, J. A. I. E. E., 69, 1950, p. 961.

Après quelques centaines d'étincelles entre les électrodes, la tension disruptive, qui augmente pendant l'essai, atteint une limite stable. Ce processus s'appelle la « formation » des électrodes.

En général, la tension disruptive est toujours plus basse quand le cylindre intérieur est cathode. Pour des électrodes en acier inoxydable cet effet de polarité est de l'ordre de 45 % pour une pression de 60° La tension pour laquelle ce phénomène se manifeste est fonction de la nature des électrodes. On a trouvé que, dans certains cas, la nature de l'anode aussi bien que celle de la cathode agit sur la tension disruptive à forte pression.

1. Cylindre intérieur cathode. — En ce cas, la plus grande tension disruptive est obtenue avec des cathodes présentant un travail d'extraction élevé. L'influence de l'anode est négligeable. Quelques valeurs caractéristiques sont données dans le tableau suivant, dans le cas d'un cylindre extérieur (anode) en acier inoxydable. On constate une influence marquée de l'oxydation du dural.

 $T_{\texttt{ABLEAU}} \ \ I.$  Champ maximum à la cathode (kV/mm).

Pression (atm).	Cathode	Cr.	Acier inoxydable.	Ni.	Dural oxydé.	Cu.	Dural.
60		115	103	104	101	97	92
50		101	92	92	93	86,5	82,5
40		88	82	82	83	75	72,5
20		56	56	56	57	52	47

2. Cylindre intérieur anode. — Alors, l'influence de l'anode est plus importante que celle de la cathode. Pour une anode donnée, la tension disruptive est plus grande pour les cathodes ayant un travail d'extraction élevé. Dans le tableau suivant, nous montrons d'une façon évidente l'influence de la nature de l'anode. Ce tableau correspond à l'utilisation des pressions de 60 et 50 aum.

Tableau II.

Champ maximum à l'anode (kV/mm).

Cathode. Anode	Cr.	Acier inoxydable.					
Acier	( 132	147	126	134	135	118	60
inoxydable	128	143 .	120	126	128	110	50
Dural	( 128	137	118	121	123	105	60
Dural	120	121 -	112	116	116	98	. 50

L'influence de la cathode est due vraisemblablement à l'émission froide d'électrons, mais il est difficile de trouver une explication satisfaisante de l'influence de l'anode. Il semble qu'on ne puisse pas l'interpréter simplement à

partir du travail d'extraction de l'anode. L'effet de l'anode s'est montré important même dans le cas d'une cathode à faible travail d'extraction. Ces résultats ne peuvent donc pas s'expliquer simplement par la diminution du travail d'extraction de la cathode due aux parcelles arrachées à l'anode et déposées sur la cathode.

Deux conditions paraissent nécessaires pour mettre en évidence l'influence

de l'anode:

1º Le champ à l'anode doit être plus grand que celui à la cathode.

2º Le champ à l'anode doit être de l'ordre de 10 V/cm au moins. On peut proposer la possibilité d'une émission de l'anode, soit d'ions positifs ou de photons dus au bombardement de l'anode par des électrons, soit une émission froide d'ions. La première de ces hypothèses est peu probable car l'énergie des électrons arrivant à l'anode est relativement faible. Quant aux deux autres mécanismes, ils ont été peu étudiés jusqu'à maintenant.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — Le rôle des électrodes dans le mécanisme d'amorcage de la décharge électrique dans les gaz. Note (\*) de MM. F. LLEWELLYN JONES, E.-T. DE LA PERRELLE et C. G. MORGAN, présentée par M. Jean Cabannes.

L'émission d'électrons de cathodes froides de nickel et de tungstène dans l'air à la pression atmosphérique, sous l'action d'un champ moyen de l'ordre de 10<sup>3</sup> V/cm, a été mesurée pour différents états de surface. On trouve que l'émission est augmentée par oxydation; elle semble, dans quelques cas, suivre la loi d'émission de champ. On a aussi étudié le rôle des ions positifs résiduels sur l'amorçage des décharges successives.

- 1. La technique employée permet de mettre en évidence la sortie d'un seul électron. Les électrodes étaient constituées par deux disques de 1ºm, 25 de diamètre, distant de omm, 3; on leur appliquait une succession d'impulsions brèves (≈ millisecondes) de tension d'environ 3 kV, à la fréquence de 1 à 30 par seconde et de forme carrée. On a employé des surtensions de 25 à 100 %. On a étudié une grande variété de surfaces; depuis des surfaces portant des poussières jusqu'à des surfaces soigneusement polies. L'expérience a montré que l'état de la surface des électrodes exerce une influence considérable sur l'émission.
- 2. Même quand les deux électrodes sont polies comme un miroir, il est probable qu'elles sont recouvertes néanmoins d'un mince film d'oxyde. Avant qu'aucune étincelle ne soit passée, l'émission était de l'ordre de 104 électrons par seconde avec une surtension d'environ 70 %. L'émission décroît à mesure des décharges et, après quelques centaines de décharges, il devient impossible

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

de les amorcer régulièrement. L'émission était nulle, même avec des surtensions de 100 % (1). Il n'y avait alors pas d'ions initiaux. Cette observation correspond au phénomène de *formation* des électrodes.

En continuant à faire passer des étincelles, on passe à un nouvel état de plus grande activité émissive, où l'on peut obtenir des émissions de 10<sup>4</sup> électrons/sec avec des surtensions de 50 %. On constate qu'une poussière fine de métal et d'oxyde se dépose sur les électrodes; cette poussière s'enlève facilement, laissant apparaître une couche adhérente formée sans aucun doute d'oxyde. Le dépôt d'un film sur la cathode a un rôle plus important que sur l'anode.

3. On sait que l'émission froide à partir de surfaces propres et lisses ne peut se produire que pour des champs de 107 V/cm. Cependant, avec certaines conditions de surface, on peut obtenir des courants relativement intenses, avec des champs de seulement 105 V/cm. Nous avons trouvé qu'avec des surfaces de nickel oxydé, l'émission suit une loi de champ  $r = A \exp(-D/F)$ , où D est une constante dont la valeur dépend du travail de sortie Φ des électrons, relatif aux éléments émissifs de la surface, et F le champ électrique appliqué. L'expérience a donné Φ=0,3 eV. Ce résultat suggère que les électrons proviennent de l'oxyde plutôt que du métal sous-jacent. Avec des électrodes lisses, légèrement oxydées, et avec des surtensions supérieures à 100 %, on a observé un type différent d'émissions électroniques : émissions soudaines, spasmodiques et très intenses. On peut les attribuer à de brusques modifications d'ordre microscopique, dans l'état de la surface de la cathode. En général, ces irrégularités sont atténuées par l'action des décharges au cours du processus de formation. Il n'est cependant pas exclu que ces petites aspérités soient à l'origine des fortes protubérances de métal ou d'oxyde qui sont parfois produites par le passage de décharges de grande intensité (env. 100 A); nous avons pu prendre une photographie d'une telle protubérance (2).

Il est possible que de telles modifications microscopiques dans l'état de la surface de la cathode interviennent dans le mécanisme du passage de la décharge luminescente à la décharge d'arc; cet effet peut aussi être à l'origine des « arcs en retour » dans les redresseurs à vapeur de mercure.

4. Après le passage de la décharge, des ions subsistent, dont le nombre décroît en raison de leur recombinaison en volume et de leur diffusion. Si alors il existe une mince couche de matière isolante sur les électrodes, cette couche se charge superficiellement, ce qui entraîne la formation d'un champ électrique intense dans l'épaisseur du dépôt.

Pour vérifier si les ions subsistants sont susceptibles de provoquer l'amorçage d'une décharge, nous les avons draînés par un champ électrique, soit vers l'anode, soit vers la cathode, avant d'appliquer une nouvelle impulsion de

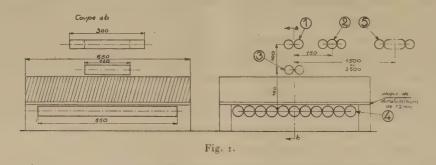
<sup>(4)</sup> A. BOULLOUD, Comptes rendus, 231, 1950, p. 514.

<sup>(2)</sup> F. LLEWELLYN JONES, British Science News, 1949, p. 263.

tension. L'expérience a montré que la probabilité d'amorçage est plus grande lorsque les ions sont draînés vers la cathode que lorsqu'ils sont draînés vers l'anode ou lorsqu'on ne fait aucun entraînement des ions : on en a conclu que l'émission augmente lorsqu'on augmente la charge superficielle, et inversement.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — Sur les explosions nucléaires et l'absorption des gerbes étroites dans le plomb. Note de MM. Joseph Hamelin et Maurice Schérer, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Les gerbes étroites sous un absorbant sont mêlées à des étoiles ou explosions nucléaires, ces dernières pouvant être en proportion élevée même au niveau de la mer. Maze (') a attiré le premier l'attention sur les difficultés d'interprétation de ce type d'expérience provenant de cette existence simultanée des gerbes et des effets nucléaires qu'il a bien mise en évidence. Nous avons repris, au niveau de la mer, certaines de ces expériences en nous mettant à l'abri des gerbes locales perturbatrices (Effet du toit en particulier). Nous donnons ici l'étude de l'absorption dans le plomb des gerbes étroites de l'air et de la production des étoiles dans le même absorbant. Le montage utilisé est représenté figure 1.



Les coıncidences suivantes  $C(4, 2, 3)_v$ ,  $C(1, 2, 3, 4)_o$ ,  $C(1, 2, 3, 4, 5)_o$  sont mesurées simultanément et pour les diverses valeurs de l'écran de 0 à 10<sup>cm</sup>; la distance entre celui-ci et la paroi inférieure du télescope vertical est maintenue égale à 1<sup>cm</sup>.

Les pertes de comptage par inefficacité des compteurs et les erreurs dues aux fortuites sont négligeables; celles provenant de l'angle solide mort, correspondant aux parois des compteurs placés jointivement, a été examinée. Elle a été trouvée faible pour les gerbes étroites comme pour les gerbes étendues.

Une étude présentée d'autre part, des variations barométriques des gerbes étroites de l'air, a permis de faire les corrections nécessaires. On a envisagé les différences suivantes :

<sup>(1)</sup> J. Phys. Rad., 6, 1950, p. 294.

 $[C(1, 2, 3) - C(1, 2, 3, 4, 5)]_0$ . — Sans plomb, elles mesurent la fréquence des gerbes étroites de l'air, l'expérience ayant en effet montré que toute gerbe étendue atteignant les plateaux (1) et (2) excite toujours le plateau (4).

 $[C(1, 2, 3) - G(1, 2, 3, 4, 5)]_x$ . — Avec plomb, mesurent la somme des gerbes étroites incidentes et des explosions nucléaires créées dans x qui ont émis au moins deux particules ionisantes vers le haut ayant excité 1, 2, 3.

 $[C(1, 2, 3, 4) - C(1, 2, 3, 4, 5)]_0$ . — Sans plomb, représentent le taux des gerbes étroites qui ne sont pas absorbées dans les parois inférieures de 1, 2, 3 et supérieures de 4.

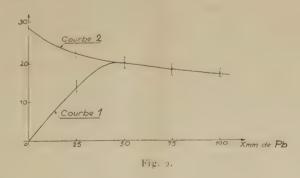
 $[C(1, 2, 3, 4) - C(1, 2, 3, 4, 5)]_{\tau}$ . — Avéc plomb, somme des gerbes étroites non absorbées dans l'épaisseur x et des explosions nucléaires créées dans x qui ont émis au moins trois particules ayant excité 1, 2, 3, 4.

La séparation de ces divers effets nucléaires et de la partie non absorbée des gerbes étroites a pu être faite en faisant l'hypothèse que toutes les explosions nucléaires détectées vers le haut par 1, 2, 3, produisent aussi au moins une particule excitant le plateau de grande surface (4) placé aussi près que possible sous l'écran de plomb.

La considération des angles solides sous-tendus par les plateaux conduit en effet à une probabilité de détection d'une explosion nucléaire par (4) beaucoup plus grande que par les groupes 1, 2, 3 en coïncidence.

 $[C(1,2,3)-C(1,2,3,4,5)]_x-[C(1,2,3)-C(1,2,3,4,5)]_0$  fournira en conséquence le taux d'explosions produites dans l'épaisseur x et donnant lieu à au moins deux particules vers le haut.

Enfin  $C(1, 2, 3, 4, 5)_c$  donne les taux des gerbes d'Auger détectées sous une épaisseur x (le plateau 5 étant non protégé).



La courbe I, ci-contre, représente ainsi les taux, en 100 minutes, des étoiles donnant deux branches au moins vers le haut en fonction de x. La courbe II représente pour 100 minutes la somme des étoiles et des gerbes étroites ayant traversé x, elle peut être considérée comme figurant l'absorption de ces gerbes étroites, compte tenu de la production des étoiles. Aux erreurs statistiques près, ces deux courbes se confondent à partir de  $x=50^{\rm mm}$ . On en déduit :

1º Les gerbes étroites sont quasi-totalement absorbées par 50mm.

2° La fréquence des explosions nucléaires envisagées décroît à partir de cette épaisseur. On n'a pas cherché à déterminer avec précision le libre parcours des particules des explosions détectées, car l'épaisseur maximum de plomb employé est encore insuffisante. Il serait toutefois assez élevé d'environ 300 g/cm² avec une erreur assez importante, eu égard à une extrapolation incertaine.

3° La courbe d'absorption des gerbes étroites obtenue par différence des ordonnées des courbes I et II, rapprochée de la faible densité en particule de ces gerbes, conduit à penser qu'elles peuvent être composées d'un petit nombre

d'électrons et de positons peu énergiques.

4° Le taux des gerbes d'Auger donné par C(1, 2, 3, 4, 5)<sub>x</sub> est sensiblement constant jusqu'à 10<sup>cm</sup> de plomb. Ce fait peut s'expliquer en admettant, soit le passage de photons nombreux d'environ 10 meV qui se matérialisent dans l'écran, soit que le dispositif employé sélectionne surtout les gerbes d'Auger axées sur lui et qui contiennent des particules de grande énergie (Ise et Fretter) (²).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — Différence de comportement par diffusion des électrons et du rayonnement  $\beta$ . Note (\*) de MM. Francis Suzor et Georges Charpak, présentée par M. Frédéric Joliot.

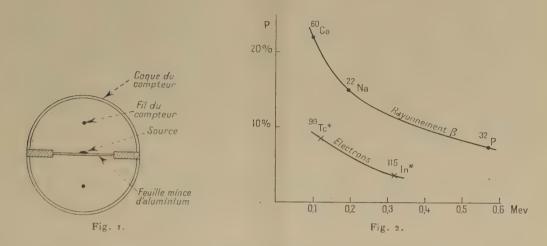
Nous avons déjà exposé dans deux Notes (¹) le dispositif expérimental (fig. 1) nous permettant de mesurer la proportion de rayonnement diffusé dans tout l'espace situé d'un côté d'une feuille plane d'aluminium en fonction de l'épaisseur h de cette feuille (courbe A); la source sans matière est placée sur la feuille elle-même du côté où le rayonnement est mesuré. Pour un radioélément donné, nous pouvons en particulier tirer de la courbe A la proportion P de rayonnement diffusé en arrière dans l'angle solide  $2\pi$  par une feuille plane de 1 mg/cm² d'aluminium. La figure 2 représente P en fonction de l'énergie pour deux éléments émettant des électrons de conversion et trois éléments radioactifs  $\beta$ ; pour les radioéléments  $\beta$  l'énergie portée en abscisse est le tiers de l'énergie limite du spectre correspondant environ au maximum d'intensité de ce spectre. Nous obtenons dans les deux cas (électrons, rayonnement  $\beta$ ), deux courbes nettement différentes. Il serait nécessaire pour faire coïncider ces deux courbes de porter en abscisse pour les radioéléments  $\beta$  environ le 1/12 de l'énergie maximum du spectre. Autrement dit il faudrait que la montée

<sup>(2)</sup> Phys. Rev., 76, 1949, p. 933.

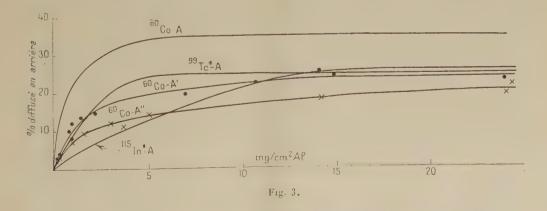
<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 1471, et 232, 1951, p. 322.

rapide de A à son début pour les radioéléments  $\beta$  soit due de façon prépondérante à la partie très peu énergique du spectre. Afin d'élucider ce point nous avons disposé contre la feuille plane d'aluminium d'épaisseur variable h une autre feuille d'aluminium d'épaisseur constante 11,3 mg/mc², la source se



trouvant en sandwich entre ces deux feuilles; nous obtenons ainsi la courbe A' représentant, pour le rayonnement ayant traversé la feuille de 11,3 mg/cm², la proportion de celui-ci diffusée par la feuille d'épaisseur variable h. Un écran de 11,3 mg/mc² arrête tous les électrons d'énergie inférieure à 80 keV; nous avons de plus constaté que la proportion de rayonnement diffusé en arrière par une épaisseur saturante à travers une feuille de 11,3 mg/cm² était de 0  $\pm$  1% dans le cas des électrons de 120 keV du 90 Tc\*. La courbe A' pour le 60 Co est représentée sur la figure 3, elle donne pour 1 mg/cm² P' = 10%.



Ainsi la courbe « électrons » de la figure 2 est tout entière située nettement au-dessous de cette valeur 10 % obtenue avec la partie du spectre de 60 Co située, d'après ce que nous venons de dire entre 120 et 308 keV, énergie limite

du spectre. Il en résulte qu'il n'est pas possible de faire appel aux électrons peu énergiques des spectres  $\beta$  pour faire coıncider les deux courbes de la figure 2, et que celles-ci représentent un argument en faveur de la non-identité des électrons et du rayonnement  $\beta$  que nous avons indiquée dans nos précédentes Notes (¹). Ce raisonnement est vrai a fortiori si l'on remarque qu'il aurait fallu en réalité comparer la valeur P'=10% pour le  $^{60}$ Co non pas aux valeurs de P' portées sur la figure 2 pour les deux raies électroniques mais aux valeurs P' forcément inférieures (P'=0) pour le rayonnement de 120 keV du  $^{99}$ Tc\* que l'on aurait à travers 11,3 mg/cm² d'aluminium. Indiquons encore que la courbe A'' (fig. 3) à travers une feuille de 28,3 mg/cm² d'aluminium qui arrête les électrons jusqu'à 150 keV a donné pour le  $^{60}$ Co, P''=7,5% (proportion de diffusion en arrière donnée par 1 mg/cm² d'aluminium).

RADIOACTIVITÉ. — Recherches sur la radioactivité de l'air libre. Note (\*) de M. Hubert Garrigue, présentée par M. Frédéric Joliot.

On opère au sol (plaine, altitude 300<sup>m</sup>, montagne 1500<sup>m</sup>) ou bien en vol à bord de l'avion-laboratoire équipé à cet effet. On a décelé le radon, le thorium et six fois le corps A, période apparente 20 à 30 heures, mais ce dernier en vol seulement.

116 mesures au sol (plaine et montagne) ont été effectuées au cours de l'année 1950. D'autre part, 46 vols expérimentaux ont été exécutés, dans la même période, à bord de l'avion-laboratoire du Service de l'Aviation légère (Sous-Secrétariat à l'Aviation civile) (1). Les mêmes méthodes de prospection ont été employées (2), (3).

Le tableau suivant fait état des vols d'essai, de mise au point et expérimentaux, ainsi que des résultats, lorsque ceux-ci ont pu être dépouillés avec certitude.

Conclusions. — Les mesures au sol, en plaine et en montagne confirment les résultats généralement connus : la teneur en radon de l'air libre varie dans de grandes proportions. Cependant le maximum, en plaine, apparaît vers la fin de la période chaude, alors qu'il a lieu, au pied de la montagne, au cœur de l'été (4). Le thorium a été décelé, mais le corps A, de période apparente 20 à 30 heures, n'a pu être mis en évidence.

<sup>(\*)</sup> Séance du 18 décembre 1950.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 2279-2280.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 228, 1949, p. 1583-1584.

<sup>(3)</sup> La recherche du nuage radioactif, Mémoire publié au S. D. I. T. de l'Aéronautique, Paris, n° 228, 1949.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 1272-1274.

				Teneur au plafond (*).		Teneur moyenu la trajectoire a	
	Date. <b>1950.</b>	Durée.	Vol.	Ra.	Ra.	. Th.	Α.
10	janvier	2 40	Convoyage	_	~		
28	<i>,,</i>	0 15	Essais	_	_		_
I e	rfévrier	2 20	Récept. 5000m	1		_	_
15	n	0 45	Essais		***	_	
- 16	))	2 50	5500 <sup>m</sup>	_		_	Man
25	n	ပ ၁ိပ	2500 <sup>111</sup>	_		_	_
4	mars	1 00	Réception		_		_
.)		1 30	3000 <sub>m</sub>	1.10 -16	===	0	0
12	33	3 15	1600m	0,5 >>	_=	O O	0
10	))	1 30	P. S. V.			<u>-</u> -	
10	3)	2 55	5050 <sup>m</sup>	0,2.10-16		0	0
28	»	1 00	5670 <sup>m</sup>	0,1 »		o	0
	ravril	1 30	P. S. V.	_	_	_	_
8	» · · · · ·	3 10	4000 <sup>m</sup>	0,1.10-16	-=	=	_
8		I 10	Essais	_	_	_	_
20	n	2 15	Réception	www		_	_
8	mai	2 30	Régulation	_	, sin		Months.
10	»	1 20	De compas	_			
13	»	3 3o	455om	0,5.10-16	0,2.10-16	0 ,	0,003
14	»	2 30	3000 <sup>18</sup>	_		_	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
14	»	0 20	Essais	_	****	entero.	
28	"	0 30	Incid. techn.	_	_	none.	
I I	juin	6 30	2000 <sup>m</sup>	_	0,7.10-16	$0.03.10^{-18}$	0,01.10-18
18	»	1 15	Essai	_		_	
9	juillet	1 4o	4000m	-	alatera .		_
13	))	3 40	4000 <sup>m</sup>		, ´ <u></u>		_
15	»	т 45	3.400 <sup>m</sup>		_	_	_
22	» · · ·	3 (5	4550m	0,1.10-16	$0,35.10^{-16}$	Traces	0
29	» · · ·	3 00	Essais	´ –	´ – 、	_	
2	aoùt	0 50	Modifications			more	****
9	»	.1 50	235om		almone	_	. —
24	»	0 05	Véritas	_			_
27	»	5 50	1700 <sup>m</sup> P. S. V.		0,45.10-16	Traces	Traces
	rsept	0 30	Essais		and the same	mone	
16		0 50	P. S. V.	_	_	_	
2	»	I 00	2500 <sup>m</sup>	0,2.10-16	auro.		entering .
5	»	1 00	Essais		_	· · -	
9	))	2 40	4300 <sup>m</sup>	0,2.10-16	danne.		_
16	»	4 30	4300 <sup>m</sup>	_	0,13.10-46	Traces	0
3	oct	3 00	1900m		_	_	<del>-</del>
8	))	4 00	2800 <sup>m</sup>	0,1.10-16	0,5.10-16	0,01.10-18	0
15	»	4 40	4500 <sup>m</sup>	-	0,4.10-16	0	0,001
20	))	0 10	Essais		_	_	_
20		3 40	4300 <sup>m</sup>		0,08.10-6	0	Traces
29	»	o 3o	Essais		-		
9	pov	o 30	4000 <sup>m</sup>	deren.	_	-	Traces
9	))	0 00	4000				

<sup>(\*)</sup> En curie de radon par centimètre cube, ou son équivalent.

En vol, on a toujours décelé le radon, quelques fois le thorium et le corps A. Celui-ci, bien que détecté à des altitudes moyennes (2000 à 5000°) très inférieures aux altitudes d'opération de 1948 (²), possède une intensité du même ordre de grandeur qu'à cette date.

Par ailleurs, il semble qu'il y ait un certain parallélisme entre les trois composants décelés, pour une altitude donnée : ce fait est dû au lavage de l'atmosphère par les précipitations qui interviennent dans les basses altitudes et n'est pas contraire à l'hypothèse que le corps A tire son origine soit d'un nuage radioactif flottant dans la stratosphère, soit, comme je l'ai déjà formulé (³), de l'action des rayons cosmiques sur les constituants de la haute atmosphère.

RADIOACTIVITÉ. — Sur l'utilisation des émulsions photographiques dites « pour recherches nucléaires » pour l'examen microradiographique des roches et l'étude des inclusions radioactives. Note (\*) de M. René Coppens, présentée par M. Frédéric Joliot.

Des études antérieures sur la radioactivité des roches communes par l'émulsion photographique ont montré que cette radioactivité est due, en majeure partie, à des inclusions dont les dimensions et les compositions sont variables (1).

Si l'on examine les trajectoires laissées sur une émulsion par une plaque mince d'un granite par exemple, on peut, en observant successivement la plaque mince et l'émulsion, repérer en général l'origine des rayons  $\alpha$ . L'opération ne présente aucune difficulté lorsque les cristaux radioactifs sont assez gros (ordre du millimètre carré) ou très actifs. Mais il existe un grand nombre de petites inclusions qui, en raison de leurs dimensions réduites et de leur faible activité n'émettent qu'un nombre restreint de particules  $\alpha$  dont le centre d'émission est difficile à trouver.

Il nous a semblé intéressant de prendre une radiographie de la roche, les cristaux radioactifs renfermant des éléments lourds (uranium, thorium et dérivés) et devant arrêter partiellement les rayons X.

Ces cristaux ayant des dimensions très petites, il nous a paru nécessaire d'utiliser une plaque à grains très fins et sans voile chimique qui puisse être examinée au microscope à fort grossissement. Nous avons utilisé une émulsion dite « pour recherche nucléaire » (Ilford E<sub>1</sub>, 50<sup>µ</sup>) semblable à celle que nous

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> A. Hée, Comptes rendus, 227, 1948, p. 356; Ann. Géophys., IV, 3 fasc. I, 1949; E. E. Piccioto, Bull. Soc. Belge Geologie, 58, 1948, p. 884; R. Coppens, Thèse 1949.

employons pour l'enregistrement des particules  $\alpha$ . L'appareil à rayons X utilisé est un appareil de radiodiagnostic dentaire (Petit X Quétin) et l'impression a eu lieu à  $6^{\circ m}$  du générateur pendant trois secondes.

Comme prévu, la plaque développée montre à l'emplacement des inclusions radioactives une tache claire. Quelques rares cristaux ayant donné une très faible émission de rayons  $\alpha$  ne semblent pas avoir laissé de traces, et d'autre part on distingue des taches claires ne correspondant pas à des centres radioactifs repérés.

Il est bien évident que des éléments lourds autres que U et Th (le plomb d'origine non radiogénique par exemple) peuvent absorber les rayons X même s'ils sont en faible quantité, et que des éléments à nombre atomique inférieur peuvent avoir une légère influence s'ils sont en forte proportion dans le cristal. Il faut aussi tenir compte des défauts de la plaque bien que ceux-ci semblent se distinguer nettement des taches d'absorption.

La méthode ne peut donc être employée seule, mais combinée à l'étude photographique des rayons  $\alpha$ , elle semble devoir donner des résultats intéressants.

Elle peut en effet être utilisée pour localiser les inclusions d'activité faible ou pour déterminer l'origine des « zones radioactives » (\*).

Il semble également possible d'avoir, dans certains cas, par un dosage convenable de l'émission de rayons X (durée de pose, longueur d'onde, distance), une idée de la teneur en éléments lourds des cristaux étudiés, l'absorption dépendant de cette teneur.

D'autre part une certaine quantité d'uranium et de ses dérivés en équilibre émet environ 4 fois plus de rayons  $\alpha$  que la même quantité de thorium et de ses dérivés. Il en résulte que si deux cristaux, l'un à thorium, l'autre à uranium émettent le même nombre de rayons  $\alpha$  par centimètre carré et par seconde, le premier a une teneur en thorium 4 fois plus grande que la teneur en uranium du second. Comme le thorium et l'uranium ont pratiquement le même coefficient d'absorption pour les rayons X, l'étude de la microradiographie peut donner des résultats intéressants même si l'absorption est augmentée par quelques impuretés.

Enfin la radioactivité des inclusions n'étant pas uniforme, ceci se traduit par une absorption irrégulière des rayons X que l'examen de la radiographie permet de déceler.

<sup>(2)</sup> R. Coppens, Comptes rendus, 231, 1950, p. 343.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'état de valence de l'atome de manganèse dans les composés dits « bioxydes de manganèse ». Note de M. Jean Brenet et M<sup>116</sup> Anne-Marie Briot, présentée par M. Louis de Broglie.

La possibilité d'attribuer la formule  ${\rm Mn}\,{\rm O}_2$  à tous les composés oxygénés présumés répondre à cette composition est contestée à la lumière de résultats magnéto-chimiques et cristallographiques. Ceci entraı̂ne comme conséquence la révision des interprétations des réactions catalysées par ces oxydes ou des réactions avec échange isotopique.

La chimie des oxydes du manganèse s'est révélée souvent très complexe et les travaux concernant l'ensemble des oxydes de manganèse sont extrêmement nombreux et souvent discordants entre eux.

Nous nous sommes attachés plus particulièrement au problème du bioxyde auquel on attribue la formule MnO<sub>2</sub>. A plusieurs reprises nous sommes revenus sur les diverses structures cristallographiques observées tant par

rayons X que par diffraction électronique (1), (2).

L'ensemble de nos résultats acquis à ce jour nous a conduits à penser que du point de vue chimique le seul oxyde auquel on puisse effectivement attribuer la formule MnO<sub>2</sub> est l'oxyde préparé par voie sèche en l'absence de toute possibilité d'hydratation et de fixation de groupements OH. Ces oxydes donnent aux rayons X le diagramme bien connu du type rutile type C<sub>4</sub> quadratique.

Pour tous les autres composés auxquels on attribue généralement la formule  $\operatorname{MnO}_2$ , mais pour lesquels la formule  $\operatorname{MnO}_x$ , avec x voisin de 2 est le plus fréquemment utilisé, nous sommes en fait en présence d'une phase pouvant encore comprendre des groupements OH.

En particulier, c'est le cas de tous les corps dénommés d'une manière générale bioxyde hydraté ou bioxyde précipité et préparés par voie humide.

Dans ces composés, il semble bien que l'état de valence de l'ion Mn ne soit pas 4 comme dans le véritable MnO<sub>2</sub>. La dispersion des mesures de susceptibilité magnétique semble bien confirmer cette manière de voir, en particulier en opérant sur des corps donnant cependant à l'analyse chimique la même composition chimique. En outre, les diagrammes X de ces composés ne sont plus du tout comparables à celui de MnO<sub>2</sub> quadratique et nous avons à plusieurs reprises insisté sur la complexité de ces diagrammes dont l'interprétation finale n'est certainement pas encore absolument acquise à ce jour.

Dans ces conditions, dans des expériences telles que celles relatives à la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, l'interprétation théorique est

(1) J. Brenet, Bull. Soc. Minér., 73, 1950, p. 409.

<sup>(2)</sup> J. Brenet, H. Forestier et J. Boissier, Congrès de Microscopie électronique, Paris, 1950 (sous presse).

certainement mal assurée, car les divers auteurs traitent toujours le problème en attribuant à l'oxyde de manganèse utilisé comme catalyseur d'oxydation la formule MnO<sub>2</sub>. Or, dans toutes ces expériences cet oxyde à été préparé précisément par voie humide et, d'après les diagrammes X, cet oxyde n'est pas en fait un composé répondant à la formule rigoureuse MnO<sub>2</sub>. Nous avons d'ailleurs montré précisément qu'un oxyde MnO<sub>2</sub> quadratique est un catalyseur médiocre (3).

Une objection de mème ordre doit être faite dans les interprétations des phénomènes d'échanges isotopiques tels qu'ils ont été étudiés par Pullmann et Haissinsky ou Broda, et rappelés récemment par Haissinsky (\*). Dans ces études également, le composé oxygéné de Mn a été préparé par voie humide et ne saurait répondre à la formule rigoureuse Mn O<sub>2</sub>.

Il se dégage donc bien de l'ensemble des résultats obtenus que le problème de la détermination de la formule de ce type d'oxyde de Mn reste encore posé. Par suite, il est probablement prématuré d'envisager des interprétations de réactions en attribuant à l'ion Mn une valence positive 4, comme si nous étions uniquement en présence d'un bioxyde purement ionique. Il nous paraît plus normal de penser que l'état de valence ionique de Mn est assez mal défini, vu que la liaison de Mn aux oxygènes n'a certainement pas un caractère totalement ionique. La part de la nature covalente de cette liaison est certainement importante et nous pouvons en avoir une idée d'après l'étude approfondie de l'électronégativité du manganèse au sens de Pauling.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — Échange d'iode entre l'iodure d'allyle et l'iodure de sodium: preuve expérimentale de l'hyperconjugaison. Note (\*) de M. Serge May, M<sup>me</sup> Pascaline Daudel, M<sup>ne</sup> Josette Schottey, MM. Michel Sarraf et Alain Vobauré, présentée par M. Louis de Broglie.

On a mesuré la chaleur d'activation de la réaction d'échange précitée. Cette énergie semble plus faible que dans le cas de l'iodure de propyle.

On peut considerer que cette disférence est une conséquence de l'hyperconjugaison entre la liaison CI et la double liaison éthylénique dans la molécule d'iodure d'allyle.

Mode opératoire. — Les conditions expérimentales dans lesquelles on s'est placé s'inspirent des travaux de Seelig et Hull (1).

On mélange dans des conditions thermostatiques 5cm3 d'une solution alcoo-

<sup>(3)</sup> J. Amiel, J. Brenet et G. Rodier, Colloque Polarisation de la matière, 1949.

<sup>(\*)</sup> J. Chim. Phys., 47, 1950, p. 957.

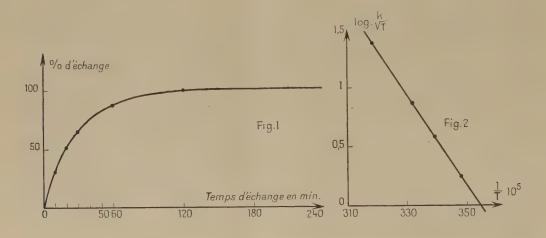
<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> J. A. C. S., 64, 1942, p. 940.

lique d'iodure d'allyle environ 0,02 moléculaire avec la même quantité d'une solution équivalente de radioiodure de sodium en provenance de la pile de Châtillon. Après un temps donné on refroidit brutalement le mélange aux environs de 0° et l'on sépare par entraînement gazeux sous vide le produit organique du produit minéral.

Ces deux substances sont transformées en iodure d'argent et leurs activités sont comparées à celle d'un étalon de même nature fabriqué directement à

partir du radioiodure provenant de la pile.



La courbe suivante montre le résultat d'une expérience typique effectuée à 28°,5 (fig. 1). Le tableau ci-dessous donne pour chaque température les valeurs des constantes de vitesse obtenues.

	h.104.							
Température.								
14	26,2	34,8		_				
21,5	64,8	63,7		-				
28,5	118	148	119	139				
41	448	470	370	408				

Ces constantes sont corrigées du petit échange qui a lieu à la température de séparation (0°). La courbe de la figure 2 établie d'après les valeurs moyennes de k à chaque température permet le calcul de la chaleur d'activation. On obtient pour cette grandeur la valeur de 17,4 ± 1 Kcal/mol alors que dans le cas de l'iodure de propyle et dans les mêmes conditions Seelig et Hull ont obtenu pour la grandeur correspondante 20,77 ± 0,15. Signalons seulement que pour ce même corps Mac Kay (²) trouve seulement 19 Kcal/mol.

<sup>(2)</sup> J. A. C. S., 65, 1943, p. 702.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur l'oxydation sulfo-chromique du carbone. Note de M. Marcel Chaigneau, présentée par M. Paul Lebeau.

Le dosage du carbone par voie humide a fait l'objet de nombreux travaux, notamment de la part de Simon (4) et Florentin (2). Il est basé sur l'oxydation sulfochromique, qui a l'avantage de convertir tout le carbone en un mélange gazeux dont l'analyse peut ultérieurement conduire au résultat cherché.

Au cours des analyses que nous avons exécutées, il nous est apparu que ce procédé de dosage était susceptible d'améliorations. A cet effet, nous avons tout d'abord cherché à préciser, de façon aussi rigoureuse que possible, la composition des gaz produits. Pour cela, nous avons résolu d'opérer dans le vide et sur un échantillon de carbone aussi pur que possible. Nous nous sommes adressé à un graphite d'électrode préalablement chauffé à très haute tempérarature, et titrant 99,8 % de carbone. La prise d'essai, finement pulvérisée de façon à passer au tamis n° 200, a été exactement pesée et soumise à l'action d'une solution chromique ainsi constituée

Acide chromique	3s
Eau	5 cm <sup>3</sup>
Acide sulfurique	30g

L'acide sulfurique employé avait été débarrassé de toutes traces de matière carbonisable, par une distillation préalable en présence d'acide chromique. L'oxydation du graphite était faite dans un appareil relié à une trompe à mercure qui permettait d'opérer complètement dans le vide. L'attaque a été effectuée à 100°, température qui était atteinte en 30 minutes, et maintenue ensuite pendant un temps égal.

Dans une première série d'expériences, nous avons voulu vérifier si en dehors du sulfate d'argent choisi comme catalyseur par Simon, d'autres sels métalliques pouvaient être employés. Le tableau ci-après contient les résultats obtenus.

De l'ensemble de ces essais, il résulte que :

1° de tous les produits essayés, seul le sulfate de manganèse est susceptible de remplacer le sulfate d'argent plus coûteux;

2º la nature des gaz produits varie dans d'assez larges proportions, surtout en ce qui concerne la libération d'oxygène, qui peut parfois atteindre plus de 4 %. Cette présence de l'oxygène permet d'expliquer les résultats obtenus par Simon dans certaines de ses analyses, et dans lesquelles apparaissait une teneur en carbone trop élevée, de l'ordre de 1 à 2 %. Au contraire, elle n'altère

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 176, 1923, p. 1409, et 177, 1923, p. 122.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. Ch. Fr., 4e série, 31, 1922, p. 1068, et 35, 1924, p. 228.

en rien la valeur des résultats lorsqu'on utilise le mode opératoire de Florentin, dans lequel les gaz sont ramenés par combustion à l'état d'anhydride carbonique, représentant alors la totalité du carbone existant dans la prise d'essai;

3° Au cours de nos expériences, la présence d'oxygène et d'oxyde de carbone se manifeste de façon constante, et le carbone, déduit du volume anhydride carbonique et d'oxyde de carbone formé, a varié entre 70,6 (sans catalyseur) et 100,2 % (avec catalyseur). Il est à remarquer que certains sels, tels que ceux de nickel, de fer, d'uranium et de cérium n'influent pas sensiblement sur la marche de l'oxydation.

	Prise d'essai	Volume total de gaz (cm³)		Analyse	Volume théorique.	Carbone		
Catalyseur.	(g).	(0-760).	GO <sub>2</sub> .	co.	O2.	Ind.	CO <sub>2</sub> .	(%).
A mi	(0,0305	58,88	56,73	0,30	1,80	0,05	56,91	100,2
Ag	0,0327	63,12	60,78	0,28	1,92	0,14	61,02	100,1
	0,0353	69,45	64,59	1,00	3,70	0,16	65,86	99,6
Mn	0,0386	75,76	70,96	1,10	3,45	0,25	72,02	100,1
	0,0346	68,18	63,46	1,03	3,52	0,17	64,56	99,9
Pb	0,0282	48,15	46,64	1,10	0,19	0,22	52,62	. 90,7
V	0,0315	53,34	52,46	0,27	0,54	0,07	58,78	89,6
Fe <sup>III</sup>	0,0340	48,92	47,56	0,75	0,56	0,10	66,44	72,4
U	0,0294	43,00	40,50	0,10	2,26	0,14	54,86	73,8
Hg	(0,0388	64,85	61,19	0,06	3,46	0,14	72,40	84,6
11g	0,0373	61,92	58,44	0,09	3,29	0,10	69,60	84,1
Ni	0,0292	43,45	40,54	0,13	2,65	0,13	54,48	71,0
Co	0,0475	74,90	70,11	0,42	4,24	0,13	88,63	79,6
Cu	0,0381	55,63	54,00	0,43	1,10	0,10	61,09	89,2
Ce <sup>III</sup>	0,0301	44,56	41,98	0,26	2,18	0,14	56,16	75,4
Ce <sup>II</sup>	0,0388	57,49	54,94	0,45	1,97	0,13	72,40	76,5
B	0,0233	34,72	31,94	0,13	2,55	0,10	43,47	73,7
Sans catalyseur	(0,0324	45,54	42,60	0,22	2,60	. 0,12	60,48	70,8
Dans Catarysour.	0,0298	41,94	39,07	0,20	2,54	0,13	55,63	70,6

CHIMIE MINÉRALE. — Action de la magnésie sur les solutions de chlorure de magnésium à 100°. Note de M<sup>me</sup> Léone Walter-Lévy et M<sup>ne</sup> Yolande Bianco, présentée par M. Paul Pascal.

La formation des chlorures basiques de magnésium a surtout été étudiée à la température ordinaire, et parmi les nombreuses formules proposées celles de deux constituants des ciments magnésiens  $Cl_2Mg$ ,  $3Mg(OH)_2$ ,  $8H_2O$  et  $Cl_2Mg$ ,  $5Mg(OH)_2$ ,  $8H_2O$  ont été établies avec certitude (1).

Des essais systématiques en fonction de la concentration, à température plus élevée, ont permis de mettre en évidence d'autres chlorures basiques.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 229, 1949, p. 1077 et 1232.

Il a été procédé, à température constante : soit, par digestion de magnésie MgO au sein de solutions de chlorure neutre (²); soit, par précipitation lente de solutions basiques de chlorure. Celles-ci ont été préparées par dissolution rapide de magnésie dans des solutions de chlorure à leur température d'ébullition et filtration immédiate. Les deux procédés donnent les mêmes phases solides, mais le dernier conduit à des composés mieux cristallisés.

Les produits préparés à 100° ont été lavés à l'alcool, à l'éther, séchés à l'air à poids constant, soumis à des examens microscopiques et ræntgenographiques par la méthode des poudres, analysés chimiquement. Les liqueurs mères ont été analysées par les mêmes méthodes : détermination volumétrique de l'alcalinité, gravimétrique du chlorure et du magnésium à l'aide d'azotate d'argent et de phosphate d'ammonium.

Les résultats obtenus montrent la formation de deux chlorures basiques. Les rapports stechiométriques de ces composés sont respectivement très voisins des valeurs théoriques

$$\frac{\text{Gl}^2}{\text{Mg}} = 0.333$$
 et 0.100,  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2.00$  et 1.40,

ce qui permet de leur attribuer les formules

Ces composés se sont montrés stables pendant des durées qui ont varié de 1 jour à 1 mois.

Les concentrations étant exprimées en mol/gr pour 1000° de solution, les zones de formation des deux sels s'étendent de 5,0 à 3,7 pour le premier, de 3,6 à 3,25 pour le deuxième, au delà apparaît la magnésie Mg(OH)<sub>2</sub>. Le domaine d'existence du composé Cl<sub>2</sub>Mg, 9Mg(OH)<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O est très étroit, cependant son individualité ne saurait être mise en doute; les préparations microscopiques formées de longues aiguilles, sont homogènes, alors que celles de brucite Mg(OH)<sub>2</sub> paraissent amorphes. Par ailleurs le diagramme de rayons X est nettement caractéristique.

La solubilité des deux sels est faible, comme l'accuse la détermination de l'alcalinité de la liqueur mère : 0<sup>mol</sup>, 03 de Mg O pour 1 000°.

L'eau, l'alcool hydraté à 75°, détruisent ces composés. A sec, le sel Cl<sub>2</sub>Mg, 2Mg(OH)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O n'est pas stable à la température ordinaire; au bout de quelques semaines, son diagramme de rayons \(\chi\) indique une transformation en Cl<sub>2</sub>Mg, 3Mg(OH)<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O. Par contre le sel Cl<sub>2</sub>Mg, 9Mg(OH)<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O s'est conservé sans altération pendant un an.

Les deux chlorures basiques ont été physiquement caractérisés par leur

<sup>(2)</sup> Préparée par calcination du carbonate de magnésium CO<sub>3</sub>Mg, 3H<sub>2</sub>O à 700° à poids constant.

densité 1,804 et 2,011 et leurs constantes réticulaires (distances des plans réticulaires en angstrœms et intensités relatives des raies correspondantes à ces distances):

Cl<sub>2</sub>Mg,  $_2$ Mg(OH)<sub>2</sub>,  $_4$ H<sub>2</sub>O: m  $_7$ , $_4$ 26; FF  $_5$ ,506; F  $_3$ ,857; f  $_3$ ,367; f  $_3$ ,253; f  $_2$ ,919; f  $_2$ ,740; m  $_2$ ,575; F  $_2$ ,408; ff  $_2$ ,330; f  $_1$ ,235; fff  $_2$ ,047; m  $_1$ ,925; f  $_1$ ,873; f  $_1$ ,840; ff  $_1$ ,746; fff  $_1$ ,677; f  $_1$ ,599; f  $_1$ ,571; ff  $_1$ ,463; ff  $_1$ ,441; ff  $_1$ ,390; fff  $_1$ ,370; fff  $_1$ ,339; fff  $_1$ ,291; fff  $_1$ ,256; fff  $_1$ ,207; fff  $_1$ ,156.

Cl<sub>2</sub> Mg,  $9 \text{ Mg}(OH)_2$ ,  $5 \text{ H}_2 O$ : F 7,882; m 7,135; f 5,856; F 4,035; m 3,622; ff 3,053; fff 2,755; f 2,620; F 2,394; F 2,252, f 2,135; m 1,969;

f 1,601; f 1,585; ff 1,560; m 1,517; f 1,454; ff 1,308; ff 1,285.

Nous pouvons donc admettre la formation par voie aqueuse à 100° de deux sels nouveaux  $\operatorname{Cl_2Mg}$ ,  $\operatorname{2Mg}(\operatorname{OH})_2$ ,  $\operatorname{4H_2O}$  et  $\operatorname{Cl_2Mg}$ ,  $\operatorname{9Mg}(\operatorname{OH})_2$  5  $\operatorname{H_2O}$  caractérisés à la fois par une composition chimique bien définie et un spectre X spécifique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Étude de l'action du chlorite et du bioxyde de chlore sur la laine. Note (\*) de MM. Charles Schirlé et Jean Meybeck, présentée par M. Marcel Delépine.

Le mécanisme de l'oxydation de la tyrosine de la laine sous l'action du chlorite acide et du bioxyde de chlore a été éclairci en étudiant d'abord systématiquement le comportement de la tyrosine dans les mêmes conditions, puis en reprenant l'étude chromatographique des hydrolysats de laine oxydée.

Dans notre première Note (¹) nous supposions que le brunissement de la laine traitée au chlorite acide ou au bioxyde de chlore devait être attribué à l'oxydation de la tyrosine. Pour éclaircir cette question nous avons commencé par étudier le mécanisme d'oxydation de la tyrosine pure par le chlorite acide et le bioxyde de chlore.

Une solution de tyrosine soumise à l'action de ces oxydants se colore rapidement en jaune puis en brun et quelquesois intermédiairement en rouge. Une étude chromatographique sur papier montre que l'on obtient dans les deux cas un produit d'oxydation (x) réagissant à la ninhydrine et ayant les « RF values » suivantes : dans le phénol 0,31 (contre 0,60 pour la tyrosine); dans la collidine 0,28 (contre 0,49 pour la tyrosine).

Comme cet amino-acide se produit aussi bien par oxydation de la tyrosine par le chlorite à pH 1,2, que par le bioxyde de chlore, il est probable que c'est le bioxyde de chlore dégagé des solutions de chlorite qui est responsable de cette oxydation.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 526.

<sup>(2)</sup> Biochem. J., 17, 1923, p. 454; 19, 1925, p. 84; 20, 1926, p. 735; 21, 1927, p. 89.

Les phénomènes observés au cours de cette oxydation se rapprochent beaucoup de ceux qui ont été décrits par Raper (²) au sujet de l'action de la tyrosinase sur la tyrosine, où l'auteur avait pu mettre en évidence le mécanisme réactionnel suivant :

Pour élucider cette question nous avons comparé :

1º L'oxydation de la tyrosine et du dopa par le bioxyde de chlore.

2° L'oxydation de la tyrosine par le bioxyde de chlore et par la tyrosinase. Le dopa, qui a une «RF value» de 0,36 dans le phénol, s'oxyde en donnant le même produit d'oxydation (x), de RF value 0,31, que la tyrosine. Ainsi le dopa semble bien être un terme intermédiaire de l'oxydation de la tyrosine par le bioxyde de chlore.

D'autre part, par action de la tyrosinase de Pomme de terre sur la tyrosine dans les conditions décrites par Raper, on obtient encore un produit ayant une «RF value» semblable à celle de (x) et donnant avec la ninhydrine une coloration analogue à celle de ce produit.

Ainsi, ce produit (x) est un dérivé d'oxydation du dopa que l'on obtient également par action de la tyrosinase sur la tyrosine; il s'agit vraisemblablement du dérivé :

HO CH (isolé par Raper). NH 
$$C-CO_2H'$$

En ce qui concerne l'oxydation de la tyrosine de la laine par le chlorite acide, nous avons montré que les chromatogrammes bidimensionnels phénolcollidine ne présentent pas la tache caractéristique du produit initial, pas plus que des taches nouvelles relatives à l'un des produits d'oxydation.

Cependant, si le produit (x) se formait dans ces conditions, on ne pourrait pas s'en rendre compte, car il serait confondu avec le groupe sérine-thréonine.

Pour écarter cette difficulté, on commence par faire une chromatographie sur colonne de charbon actif pour éliminer les amino-acides aliphatiques gênants qui passent dans l'éluat. Les produits aromatiques sont retenus sur le charbon actif. On les extrait par un autre solvant et on les identifie par chromatographie sur papier.

Ainsi, nous avons nettement mis en évidence la présence de notre produit (x) dans l'hydrolysat de certaines laines traitées au chlorite acide et au bioxyde de chlore. Cependant la réaction semble très complexe et il est vraisemblable qu'elle va plus loin, ou tout au moins se termine différemment de celle observée avec la tyrosine pure; il est possible qu'il se produise des repontages ultérieurement.

D'autre part la stabilité à l'hydrolyse du produit (x) n'est pas très bonne, surtout en milieu acide.

Si l'oxydation de la tyrosine est responsable du brunissement de la laine sous l'action du chlorite acide et du bioxyde de chlore, nous avons pensé qu'en bloquant les positions voisines du groupe hydroxy de la tyrosine par bromuration, on devait empêcher l'oxydation en dopa et par conséquent la formation de substances colorées. Effectivement, en bromant complètement la laine, on obtient une fibre assez dégradée, mais qui se colore beaucoup moins, par action du chlorite acide.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse de l'hydroxy-5 méthyl-6 thionaphtène-quinone-4.7, un des isologues soufrés du phtiocol. Note de M. PAUL CAGNIANT, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide  $\gamma$ -(thiényl-2)  $\beta$ -méthyl-butyrique a été synthétisé par la méthode au diazométhane de Arndt-Eistert, et son chlorure a été cyclisé en céto-4 méthyl-6 tétrahydro-4.5.6.7 thionaphtène. Cette cétone est convertie en la quinone attendue (X), par oxydation au moyen de SeO<sub>2</sub>, ou par la méthode de Pfeiffer et Hesse à la  $\rho$ -nitrodiméthylaniline.

Par condensation du chlorométhyl-2 thiophène (I) avec le méthylmalonate d'éthyle sodé, on obtient, avec un bon rendement, le (thényl-2) méthylmalonate d'éthyle (II). Cet ester,

$$(II) \quad R = CH_{2}CI,$$

$$(III) \quad R = CH_{2}-C < COOC_{2}H_{5}$$

$$CH_{3}$$

$$(III) \quad R = CH_{2}-C < COOH$$

$$COOH$$

$$CH_{3}$$

$$(IV) \quad R = CH_{2}-CH-COOH.$$

$$(VI) \quad R = CH_{2}-CH-CH_{2}-COOC_{2}H_{3}.$$

$$(VII) \quad R = CH_{2}-CH-CH_{2}-COOC_{2}H_{3}.$$

$$(VII) \quad R = CH_{2}-CH-CH_{2}-COOC_{2}H_{3}.$$

$$(VII) \quad R = CH_{2}-CH-CH_{2}-COOH,$$

$$CH_{3}$$

$$(VIII) \quad R = CH_{2}-CH-CH_{2}-COOH,$$

$$CH_{3}$$

après saponification en diacide correspondant (III), et décarboxylation de ce dernier, nous conduit à l'acide β-(thiényl-2) α-méthylpropionique (IV). Par condensation du chlorure de cet acide avec le diazométhane, on obtient la diazocétone (V) aisément transformable en l'ester (VI), en employant la technique décrite par Blicke et Zienty (¹). Le chlorure de l'acide correspondant (VII) est cyclisé, au moyen de Cl<sub>4</sub>Sn, selon Fieser et Kennelly (²), en céto-4 méthyl-6 tétrahydro-4.5.6.7 thionaphtène (VIII). L'oxydation de cette cétone, en solution hydroalcoolique par SeO<sub>2</sub>, selon les indications de Weygand et Schröder (³) nous conduit à l'hydroxy-5 méthyl-6 thionaphtène quinone-4.7 (X).

Dans les conditions indiquées par Buu Hoï et P. Cagniant (\*) pour la méthyl-3 tétralone, la cétone (VIII) se combine avec deux molécules de p-nitroso-N-diméthylaniline pour donner l'azométhine (IX), dont l'hydrolyse fournit, avec un mauvais rendement, la quinone (X). Nous poursuivons ces recherches par la synthèse de la méthyl-5 hydroxy-6 thionaphtène quinone-4.7 isomère, à partir du bromométhyl-3 thiophène

Description des corps nouveaux obtenus (5). — 1° Ester (II)  $C_{13}H_{18}O_4S$ ,  $\dot{E}_{17}175^\circ$ , huile incolore; acide (thényl-2)-méthyl malonique correspondant (III)  $C_9H_{10}O_4S$ ,  $F_{inst}158^\circ$ , cristaux incolores (benzène).

2º Acide (IV) C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S, É<sub>11,4</sub> 162°, 5,  $n_0^{48,2}$  1,5242, huile incolore; chlorure correspondant C<sub>8</sub>H<sub>0</sub>OSCl, É<sub>6,5</sub> 94°, 5, liquide incolore; amide correspondant C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ONS, F 105°, 5, paillettes brillantes incolores (benzène).

3°  $\beta$ -(thiényl-2)  $\alpha$ -méthyl-propionyldiazométhane (V)  $C_0H_{10}ON_2S$ , huile jaune, d'odeur forte,  $n_0^{18^\circ,8}$  1,5644;  $\gamma$ -(thiényl-2)  $\beta$ -méthylbutyrate d'éthyle (VI)  $C_{11}H_{10}O_2S$ ,  $E_{13,5}$  141°,5,  $n_0^{19}$  1,4997, liquide incolore.

4° Acide γ-(thiényl-2) β-méthylbutyrique (VII) C<sub>9</sub> H<sub>12</sub> O<sub>2</sub> S, É<sub>15,5</sub> 177,5-178°, n<sub>D</sub><sup>18°,5</sup> 1,5242, huile incolore; chlorure correspondant C<sub>9</sub> H<sub>14</sub> OSCl, É<sub>7</sub> 107-108°, liquide incolore; amide correspondant C<sub>9</sub> H<sub>15</sub> ONS, F 79°, paillettes brillantes incolores (benzène-éther de pétrole).
5° Cétone (VIII) C<sub>9</sub> H<sub>10</sub> OS, É<sub>10,7</sub> 141-141°, 5, F 69°, touffes d'aiguilles incolores (éther de

(1) J. Amer. Chem. Soc., 63, 1941, p. 2945.

(3) Ber. deutsch. chem. Ges., 74, 1941, p. 1844.

(4) Comptes rendus, 214, 1942, p. 87.

(5) Pour les détails opératoires : voir Bull. Soc. Chim. (à paraître). F non corrigés:  $F_{inst}$  pris par projection sur bloc Maquenné.

<sup>(2)</sup> J. Amer. Chem. Soc., 57, 1935, p. 1611.

pétrole); oxime  $C_9H_{11}ONS$ ,  $F_149^{-1}49^{0}$ , 5, cristaux incolores (benzène); semicarbazone  $C_{10}H_{13}ON_3S$ ,  $F_188^{-1}89^{0}$ , cristaux incolores (alcool); dinitro-2.4 phényl-hydrazone  $C_{15}H_{14}O_4N_4S$ ,  $F_{inst}$  259°, 5, paillettes rouge sang (benzène); azométhine (IX)  $C_{25}H_{26}ON_4S$ ,  $F_{inst}$  249°, cristaux bruns (benzène).

6º Quinone (X) C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S, F 155-155°,5, cristaux orangés (benzène-éther de pétrole), se dissolvant dans la soude aqueuse diluée en donnant une coloration violet-indigo.

Coloration avec ClaFe: violet foncé.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'acide aa-dibenzylsuccinique. Note de M. Henri Le Moal, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude générale sur les diacides  $\alpha\alpha$ -diarylés F. Salmon-Legagneur a indiqué précédemment la préparation et les propriétés de deux termes de cette série : les acides  $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique et  $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique (¹). Plus récemment, F. Salmon-Legagneur et nous-même avons signalé la préparation et les propriétés d'un troisième terme : l'acide  $\alpha$ -phényl- $\alpha$ -benzylsuccinique (²) La présente Note a pour objet l'étude d'un autre terme de cette série : l'acide  $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique :  $C_{18}H_{18}O_4$  (I).

(I) 
$$\begin{array}{c} C_{6}H_{5}-CH_{2} \\ C_{6}H_{5}-CH_{2} \end{array} C - CO_{2}H \\ CH_{2}-CO_{2}H \end{array}$$

Nous avons d'abord essayé de préparer ce diacide par les deux méthodes suivantes :

1° Sodation, par l'amidure de sodium, au sein de différents solvants anhydres, du dibenzylacétonitrile ( $C_6H_5-CH_2$ )<sub>2</sub>—CH-CN, suivie de condensation avec le brome-acétate d'éthyle, en vue d'obtenir le nitrile-ester éthylique  $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique :  $(C_6H_5-CH_2)_2-C(CN)-CH_2CO_2C_2H_5$ .

2° Condensation, au sein de différents solvants anhydres, du malonate d'éthyle monosodé:

Soit sur le dibenzylbromoacétonitrile (II),

$$C_{16}\,H_{15}\,NBr, \qquad (\,C_6\,H_5 -\!\!\!\!- CH_2\,)_2 -\!\!\!\!- CBr -\!\!\!\!- CN,$$

(F 118°, après cristallisation dans l'alcool à 80  $^{\circ}_{00}$ ), en vue d'obtenir le composé ( $C_0H_5-CH_2$ ) $_2-C(CN)-CH(CO_2C_2H_5)_2$ .

Soit sur l'ester éthylique dibenzylbromoacétique,  $C_{18}H_{19}O_2Br$  (huile), en vue d'obtenir le composé :  $(C_6H_5-CH_2)_2-C(CO_2C_2H_5)-CH(CO_2C_2H_5)_2$ .

Malgré des résultats partiels intéressants, aucune de ces méthodes n'a permis d'aboutir à l'acide αα-dibenzylsuccinique cherché.

Nous avons alors adopté une méthode analogue à celle utilisée par

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 208, 1939, p. 1057, et 213, 1941, p. 182.

<sup>(2)</sup> F. Salmon-Legagneur et H. Le Moal, Comptes rendus, 229, 1949, p. 126-128.

E. J. Cragoc Jr, Charles M. Robb et James M. Sprague (3), pour la synthèse d'autres acides succiniques disubstitués.

La dibenzylcétone (o<sup>mol</sup>, 1), préparée à partir du phénylacétate de plomb (4), est condensée sur le cyanacétate d'éthyle (o<sup>mol</sup>, 2), au sein du benzène anhydre (50°<sup>m³</sup>), en présence d'acide acétique glacial (o<sup>mol</sup>, 16) et d'acétate d'ammonium (o<sup>mol</sup>, 12). Ce dernier sel agissant comme catalyseur est ajouté progressivement dans le milieu réactionnel et le mélange est porté à une vive ébullition au bain de sable pendant 40 heures.

$$(\,C_{6}\,H_{5}-CH_{2})_{2}\,CO\,+\,CH_{2}(\,CN\,)\,CO_{2}\,C_{2}\,H_{5}\,=\,(\,C_{6}\,H_{5}-CH_{2})_{2}\,-C=C(\,CN\,)\,CO_{2}\,C_{2}\,H_{5}\,+\,O\,H_{2}.$$

L'eau formée est éliminée par un séparateur de Dean et Stark modifié. Dans ces conditions on obtient l'ester-nitrile éthylénique (III)  $C_{20}H_{19}O_2N$ , huile,  $E_4$  220°.

Si l'on distille cet ester, il se cyclise rapidement pour donner le naphtol-1-cyano-2-benzyl-3 (IV): C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> ON, F 206°, cristallise en paillettes dans l'alcool à 95° où il est cependant peu soluble.

$$\begin{array}{c} C_{6}\,H_{5}-CH_{2}\\ C_{6}\,H_{5}-CH_{2} \end{array} C = C \\ \begin{array}{c} C\\ CO_{2}\,C_{2}\,H_{5} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH\\ HC\\ C-CH_{2}\,C_{6}\,H_{5} \end{array} \\ C-CN\\ C-CN\\ C-CN \end{array}$$

Par contre la saponification de (III) en milieu hydroalcoolique conduit à l'amide éthylénique (V):  $C_{17}H_{17}ON$ ,  $(C_6H_6-CH_2)_2-C=CH-CONH_2$ , F 155°, belles paillettes brillantes dans l'alcool à 80%.

Après avoir éliminé l'excès de cyanacétate d'éthyle du milieu réactionnel, on traite (III), sans l'isoler préalablement, par le cyanure de potassium, en milieu hydro-alcoolique, au bain de vapeur, pendant quinze minutes. Le mélange est alors refroidi et acidifié par l'acide chlorhydrique concentré. Après avage à l'éther du précipité formé, ce dernier est recristallisé dans l'alcool à 80 %.

On obtient ainsi l'ester-amide-nitrile,  $C_{24}H_{22}O_3N_2$ , (VI), de formule probable  $(C_6H_5-CH_2)_2-C(CN)-CH(CONH_2)CO_2C_2H_5$ , formule dans laquelle la position respective des groupements -CN et  $-CONH_2$  reste à préciser (F 134°, paillettes translucides dans l'alcool à 80 %).

Le rendement en ester-amide-nitrile, calculé à partir de la dibenzylcétone, a été de 50 %.

La saponification alcaline de (VI) en milieu hydro-alcoolique conduit à la fois : à l'amide-nitrile de formule probable (VII), C<sub>18</sub> H<sub>48</sub> ON<sub>2</sub>, F 239°, cristaux

<sup>(3)</sup> J. Org. Chem., 15, 1950, p. 381-390.

<sup>(1)</sup> James Kenver et Frank Morton, Ber. d. Chem. Gesells., 72, 1939, p. 452.

translucides dans l'alcool à 60 % et à l'imide (VIII), C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F 142°, fines aiguilles dans l'alcool à 80 %.

$$\begin{array}{c|c} C_6\,H_5-CH_2\\ C_6\,H_5-CH_2 \\ \hline CH_2-CO\,N\,H_2 \\ \hline (VII) \end{array} \qquad \begin{array}{c|c} C_6\,H_5-CH_2\\ \hline C_6\,H_5-CH_2 \\ \hline CH_2-CO \\ \hline (VIII) \end{array} \qquad \begin{array}{c|c} C_6\,H_5-CH_2\\ \hline CH_2-CO \\ \hline \end{array}$$

Finalement, par saponification prolongée de (VIII), au moyen de la potasse aqueuse à 20 %, pendant 24 à 30 heures, on obtient le diacide (I), F 182°, cristaux translucides dans l'alcool à 80 %.

Notre nouveau diacide se laisse aisément et quantitativement transformer, par action de l'anhydride acétique à l'ébullition, en anhydride monomoléculaire C<sub>18</sub> H<sub>16</sub> O<sub>3</sub> (F 141-142°, après recristallisation dans CCl<sub>4</sub>).

Nous continuons l'étude de l'acide α.α-dibenzylsuccinique par la préparation de ses autres dérivés.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action du réactif de Grignard sur les triazènes. II. Triazènes non substitués sur l'azote et leurs dérivés N-méthylés. Note de M. Joseph Klein, présentée par M. Marcel Delépine.

A la température ordinaire, le groupement —N=N— des triazènes non substitués et de leurs dérivés N-méthylés n'est pas attaqué par C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr. Un chauffage prolongé avec ce réactif les transforme partiellement en triazanes, dont seuls les produits de décomposition ont été isolés. Le H mobile des triazènes peut être dosé par la méthode de Zerevitinoff.

Il a été montré précédemment (') que les dérivés N-acylés des triazènes entrent facilement en réaction avec les organomagnésiens mixtes en donnant naissance par coupure réductive à des anilides, aux carbures et à l'azote

$$Ar.N.N.(COR).Ar' \xrightarrow{2RMgX} ArH + N_2 + Ar'.NH.COR.$$

Les triazènes non substitués sur l'azote réagissent tout autrement. Alors que les dérivés N-acylés sont attaqués instantanément à froid et perdent une molécule d'azote, les triazènes non substitués ne réagissent que par l'hydrogène mobile du groupe fonctionnel et sont récupérés presque intégralement après l'hydrolyse du complexe magnésien. La différence dans le comportement de ces produits vis-à-vis des magnésiens n'est pas inattendu, si l'on prend en considération le fait que les dérivés N-acylés des triazènes sont réduits et subissent une scission déjà sous l'action de l'alcool, alors que les triazènes non acylés sont stables en milieu réducteur.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 232, 1951, p. 528.

A la température ordinaire, l'action du réactif de Grignard sur les triazènes non substitués sur l'azote se limite pratiquement à la substitution à l'H mobile du reste MgX. Toutefois, après un chauffage prolongé avec C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr une petite partie du triazène est réduite. Les eaux de lavage acides du produit d'action du magnésien sur le diphényltriazène, additionnées d'un excès d'alcali, donnent du benzène et de l'aniline (10 à 15 % de rendement) et parfois de faibles quantités de 3-éthylphénylhydrazine (2 à 3 % de rendement). La présence de ces produits peut être expliquée en admettant qu'une partie du triazène est réduite en triazane

$$\begin{array}{lll} C_6\,H_5.N;N.NH.C_6\,H_5 & \rightarrow & C_6\,H_8.N(Mg\,X).N(Mg\,X).N(Mg\,X).C_6\,H_5 \\ & \rightarrow & C_6\,H_8.NH.NH.NH.C_6\,H_5. \end{array}$$

Sous forme de sel, ce dernier corps est relativement stable mais, libéré par les alcalis, il se décompose instantanément avec formation de benzène et d'aniline

$$C_6H_5.NH.NH.NH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_6+N_2+C_6H_5.NH_2.$$

Un léger dégagement gazeux observé pendant l'alcalinisation semble confirmer cette hypothèse.

Une fraction du triazane peut en même temps être scindée par le magnésien en aniline et β-éthylphénylhydrazine

$$\begin{split} &C_6\,H_5\,.\,N(Mg\,X)\,.\,N(\,Mg\,X)\,.\,N(Mg\,X)\,.\,C_6\,H_5\,+\,C_2\,H_5\,Mg\,Br\\ &=C_6\,H_5\,.\,N(Mg\,Br)_2\,+\,C_6\,H_5\,.\,N(Mg\,Br)\,.\,N(Mg\,Br)\,.\,C_2\,H_5. \end{split}$$

La formation du triazane au cours de l'action de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr sur le diphényltriazène avait été admise par Gilman et Pickens (²). Rappelons toutefois que nous n'avons pu confirmer ni l'argument mis en avant par ces auteurs (formation d'un dérivé tribenzoylé par action de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl sur le complexe magnésien) ni le rendement en triazane.

L'aptitude réactionnelle de la double liaison du groupe fonctionnel dans les dérivés N-méthylés des triazènes vis-à-vis des organomagnésiens mixtes est aussi faible que dans les triazènes non substitués. On observe ici encore la formation, en petites quantités, d'un carbure et d'une amine secondaire. Le mécanisme de l'action des magnésiens sur le groupe — N: N — des dérivés N-méthylés des triazènes est donc le même que dans le cas des triazènes non substitués.

La mobilité de l'hydrogène du groupe NH des triazènes et la stabilité de la fonction — N : N . N < vis-à-vis du réactif de Grignard à la température ordinaire permettent leur dosage par la méthode de Zerevitinoff. Le dégagement gazeux se produit à froid et s'achève en quelques minutes. Dans le cas d'un

<sup>(2)</sup> J. Amer. Chem. Soc., 47, 1925, p. 2411.

mélange de triazènes non substitués et N-alcoylés, on peut déterminer la teneur totale en triazènes par traitement avec des acides dilués, et ensuite la teneur en triazènes non substitués sur l'azote par dosage de l'hydrogène mobile. Par différence on obtient la teneur en triazènes N-alcoylés.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de l'ammoniac et d'amines sur le dibenzylthio-2.2' dithiazoline-4.4' indigo. Note de M. Jacques Parrod, présentée par M. Marcel Delépine.

Le carboxyméthyl-dithiocarbamate de benzyle

$$C_6 H_3 - CH_2 - S - CS - NH CH_2 - CO_2 H$$

donne, par action du chlorure de thionyle, des aiguilles rouge foncé, auxquelles Ch. E. Dalgliesh (¹) attribue une constitution qui les range dans la classe des indigoïdes. J'adopterai une formule contenant deux atomes d'hydrogène de moins (I), car elle s'accorde mieux avec mes propres analyses. Un tel accord subsiste d'ailleurs pour les dérivés que j'ai préparés. Ce serait donc le dibenzylthio-2.2' dithiazoline-4.4' indigo.

Trois réactions différentes de ce corps peuvent être mises en évidence, lorsqu'il est attaqué par l'ammoniac ou les amines. La première se produit avec la morpholine diluée dans le benzène; après quelques minutes d'ébullition, évaporation du solvant, et cristallisation du résidu dans le dioxane, on isole des prismes à peine jaunâtres, F 225-228°. Leur composition centésimale correspond à la formule (II), mais l'hypothèse d'une addition des deux molécules de morpholine sur les deux groupes carbonyles n'est pas exclue. Ce corps, traité par l'acide acétique bouillant, jusqu'à dissolution, puis abandonné à la température du laboratoire, régénère (I), qui se dépose lentement.

Lorsqu'on fait agir sur (I) l'aniline, en milieu benzénique, une heure à l'ébullition, un groupe phénylamino se substitue à un seul des groupes benzylthio; c'est un cas particulier d'une réaction signalée par M. Delépine (2).

<sup>(1)</sup> J. Chem. Soc., London, 1949, p. 2373.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 134, 1902, p. 1222.

Le phénylamino-2 benzylthio-2' dithiazoline-4-4' indigo (III) se sépare après refroidissement, et peut être purifié par cristallisation dans le benzène, l'acide acétique ou le dioxane. Il forme de longues aiguilles feutrées rouge orangé, F 147-148°, insolubles dans l'eau et les acides étendus; elles se dissolvent dans la soude normale chaude, avec une coloration rouge intense, fugace; par acidification, précipite alors l'acide phénylamino-2 thiazolinone-5 aminométhène-4 carboxylique, aiguilles jaune verdâtre, solubles dans l'alcool chaud, F 253-255°.

La n-butylamine se comporte comme l'aniline, vis-à-vis du dibenzylthio-2.2' dithiazoline-4.4' indigo; cependant, la substitution porte sur les deux groupes benzylthio, donnant le dibutylamino-2.2' dithiazoline-4.4' indigo, paillettes rouge orangé, F 325° environ, cristallisant dans l'alcool octylique secondaire, solubles dans la soude diluée, avec une coloration rouge violacé intense.

Enfin, l'action de l'ammoniac ou de l'aniline sur (I), en milieu alcoolique cette fois, conduit, par destruction de l'un de ses cycles, respectivement au benzylthio-2 thiazolinone-5 amino-carbonamido-méthène-4 (IV, avec R=H), et au benzylthio-2 thiazolinone-5 phénylamino-carbonamidophényl-méthène-4 (IV, avec  $R=C_6H_5$ ).

Le procédé employé pour leur isolement repose sur leur insolubilité dans la soude diluée et leur solubilité dans l'alcool bouillant. Ils cristallisent dans ce solvant, ou dans le benzène, le premier en aiguilles jaunes F 159°, le deuxième en longs filaments jaune d'or F 193°. Très solubles dans l'alcool sodé froid, ces produits précipitent inaltérés par addition immédiate d'eau à leur solution. Si, au contraire, on abandonne celle-ci plusieurs jours, dans le cas du dérivé de l'aniline, des aiguilles jaunes se déposent lentement. C'est le sel de sodium du benzythio-2 thiazolinone-5 hydroxy-carbonamidophényle-méthène-4, cristallisé avec une molécule d'eau. Il est insoluble dans la soude diluée, et cristallise dans le dioxane.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les dérivés dibromés des cyclohexylphénols ortho et para. Note de M. Maurice Nortz, présentée par M. Paul Pascal

Les dérivés dibromés des cyclohexylphénols s'obtiennent aisément par action du brome sur ces phénols, dans l'acide acétique. Nous avons obtenu à partir de ces dibromocyclohexylphénols un certain nombre de leurs éthers-oxydes et de leurs esters.

Dibromo-2.6 cyclohexyl-4 phénol-1. — Dans un tricol de 500 cm², muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un tube à dégagement, nous avons

dissous partiellement 44° de paracyclohexylphénol (F 130-131°) dans 176° d'acide acétique cristallisable et fait tomber goutte à goutte 80° de brome dans cette suspension. La température s'est élevée progressivement de 18° à 47°; en même temps, il s'est dégagé de l'acide bromhydrique et le produit est passé entièrement en solution. Lorsque, tout le brome ayant été ajouté, le dégagement gazeux a cessé, nous avons agité encore pendant une heure le contenu du ballon; puis nous avons coulé le mélange réactionnel dans deux litres d'eau froide additionnée de bisulfite de sodium en petite quantité et repris la partie organique par l'éther. Les extraits éthérés ont été réunis, lavés et séchés sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, nous avons rectifié le résidu sous pression réduite. Nous avons ainsi obtenu 58° de dibromo-2.6 cyclohexyl-4 phénol-1, liquide incolore passant entre 211-213° sous 13mm de Hg. Ce liquide sirupeux s'est solidifié lentement en cristaux fondant à 26-28°.

Analyse.	Trouvé.	Calcul	é pour C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O B <b>r</b> <sub>2</sub> .
Br %	47,6-47,8		47,9
Cryométrie dans C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	327	,	354

Dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénol-1. — Nous avons alors dissous 176<sup>8</sup> d'orthocyclohexylphénol (E 278-280°) dans 350°m³ d'acide acétique cristallisable et coulé en 50 minutes 328<sup>8</sup> de brome. Au début, le contenu du ballon était limpide, mais après 10 minutes il s'est formé une émulsion rouge. L'absorption du brome a été rapide au début et sensiblement plus lente vers la fin. Après avoir agité une heure, nous avons laissé le contenu du ballon au repos et nous avons observé deux couches, l'une très dense, beige orangé, et une couche supérieure rouge foncé. Le mélange réactionnel a été versé dans 4¹ d'eau et extrait à l'éther. Par rectification, nous avons obtenu 227<sup>8</sup> d'un liquide incolore passant entre 198-200° sous 13<sup>mm</sup> (Rdt 68 %). Cette huile s'est solidifiée rapidement en cristaux cubiques fondant à 51-52°.

Analyse.	Trouvé.	Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O Br <sub>2</sub> .
Br %	47,85-48,0	47,9
Cryométrie dans C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	334-336	334

Dibromo-2.6 cyclohexyl-4 phénate de méthyle-1. — Nous avons chauffé pendant 2 heures à l'ébullition une solution de  $3^{\rm g}$ ,6 de potasse dans  $65^{\rm cm^3}$  d'alcool éthylique avec  $16^{\rm g}$ ,7 de dibromo-2.6 cyclohexyl-4 phénol-1 et  $7^{\rm g}$ ,5 d'iodure de méthyle. La liqueur s'est colorée en jaune; il y a eu précipitation d'iodure de potassium et formation de deux couches. Après refroidissement, nous avons décanté la couche inférieure et chassé l'alcool de la couche supérieure. Nous avons traité par l'eau le résidu réuni à l'huile dense isolée précédemment, et repris par l'éther. Cette couche éthérée a été lavée par une solution de soude à 10 % puis par l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Le résidu, après départ du solvant, est passé sous  $18^{\rm mm}$  de pression entre 214 et 218° (Rdt 87,5 %),  $n_{18}^{\rm p}$  1,5843.

Dibromo-2.6 cyclohexyl-4phénate d'éthyle. — Nous l'avons obtenu par action de l'iodure d'éthyle sur le phénate correspondant. E 222-226° sous 17 à 18<sup>mm</sup> F 43-45°.

Dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénate de méthyle-1. — Ce corps se prépare aisément par action de l'iodure de méthyle sur le dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénate de potassium. Cet oxyde recristallise bien dans l'éthanol en donnant des cristaux fondant à 63-64° (Rdt 90 %).

Dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénate d'éthyle-1. — Préparation identique à la précédente, mais avec l'iodure d'éthyle. E 202-204° sous 12<sup>mm</sup>. Le magma cristallin obtenu par refroidissement fond à 30-32°.

Dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénate de propyle-1. — Préparation identique, mais avec du bromure de N-propyle. E 208-210° sous  $12^{mm}$ , 5.  $D_{13}$  1,473;  $n_{13}^{D}$  1,572, d'où réfraction moléculaire 84,74 (calculé: 82,82).

Dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénate de N-butyle-1. — Préparation identique, mais avec le bromure de N-butyle. F 218-221° sous 14<sup>mm</sup>. D<sub>15</sub> 1,433;  $n_{15}^{D}$  1,5620.

Dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénate d'éthyle  $\beta$  bromé. — Préparation identique, mais chauffge de six heures avec du bromure d'éthylène rectifié.  $E_{12}$  237-242°;  $n_{13}^{\rm p}$  1,5952.

Benzoate du dibromo-2.6 cyclohexyl-4 phénol-1. — Cet ester est obtenu par action du chlorure de benzoyle sur le dibromo-2.6 cyclohexyl-4 phénate de potassium-1. C'est un corps cristallisé blanc de F 143-145°.

Acétate du dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénol-1. — Cet ester est obtenu par action du chlorure d'acétyle sur le phénol correspondant en présence de pyridine. C'est un liquide incolore très visqueux. E 209-212° sous  $14^{\text{mm}}$ ; D<sub>45</sub> 1,580;  $n_{15}^{\text{D}}$  1,5845.

Benzoate du dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénol-1. — Nous l'avons obtenu par condensation du chlorure de benzoyle avec le dibromo-4.6 cyclohexyl-2 phénate de potassium-1, c'est un produit cristallisé; F 126-128°.

GÉOLOGIE. — Sur la stratigraphie du Paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées-Orientales. Note de M. Pierre Cavet, présentée par M. Charles Jacob.

L'essentiel de nos connaissances sur la région résulte des travaux de O. Mengel et L. Bertrand pour la Feuille géologique de Prades au 80/000°. Sur les conseils de M. A. F. de Lapparent, j'ai entrepris, depuis 1947, des recherches détaillées dans cette région; à défaut de fond topographique récent, j'ai utilisé des photographies aériennes. Je puis maintenant avancer que, par suite du caractère azoïque des séries locales et de la présence de bancs calcaires et d'horizons carburés à divers niveaux, des confusions d'ordre stratigraphique avaient été faites; cela expliquerait certaines difficultés soulevées par l'inter-

prétation structurale de la carte. J'ai ainsi été amené à reconnaître, sous les formations classiquement datées, l'existence d'un certain nombre d'assises nouvelles, à leur affecter des noms tirés de la géographie locale, et à établir,

pour l'ensemble des assises paléozoïques, la succession suivante :

A. Gneiss de la Carança. — Au centre de la région, un grand massif elliptique de gneiss affleure en position anticlinale sur une quarantaine de kilomètres, entre Llo et Baillestavy. Dans ces gneiss, ainsi que dans les « micaschistes » qui les surmontent, se trouvent coincées quelques écailles formées d'une roche granitique écrasée, bien distincte des granites hercyniens [Llo (¹), Planes, environs de Prats-de-Mollo); d'autre part les gneiss ont été fréquemment introduits, sous forme d'écailles laminées, dans les « micaschistes ». Ces observations indiquent une fragmentation tectonique du socle gneissique et granitique.

Lorsque l'on descend dans cette puissante série à faciès d'embréchite œillée, on voit parfois s'effacer la stratification et l'on passe insensiblement à un

granite d'anatexie.

Par contre, en remontant à partir du gneiss, on reconnaît la succession suivante, particulièrement régulière au Nord d'une ligne Thuès-Nyer.

- B. Série de Canaveilles (« micaschistes sensu lato »). La puissance de ce nouvel ensemble, concordant sur les gneiss de la Carança, est de l'ordre du millier de mètres. La zone des « micaschistes inférieurs » y est peu développée et très discontinue, probablement par suite de la montée, jusque dans cette zone d'un front de migmatites, de sorte que l'essentiel de la série correspond à des « micaschistes supérieurs ». Il s'agit ici principalement de phyllades « argentés » sériciteux, souvent gaufrés, admettant de façon très constante des intercalations qui peuvent se ramener à deux types :
- a. des bandes plus ou moins puissantes et continues de phyllades ampéliteux efflorescents;
- b. de nombreux bancs ou lentilles de cipolins (gîte des minerais de fer du Canigou et du Conflent).
- C. Schistes de Jujols. Notre série de Canaveilles passe très progressivement à des schistes gris, très puissants et relativement monotones, souvent ardoisiers, parfois un peu quartziteux ou même zonés, admettant quelques intercalations de quartzites lités.
- D. Au sommet, O. Mengel avait déjà reconnu l'existence d'un poudingue quartzeux à gros éléments, que nous avons pu suivre en détail sur 20km, de Réal à Serdinya; ce précieux niveau-repère, formé de un, deux, ou trois bancs, présente une réelle continuité, bien qu'il ait été morcelé et disloqué par des failles postérieures.

<sup>(1)</sup> P. CAVET, La lame de granite écrasé de Llo (P.-O.), (C. R. somm. Soc. géol. France, séance du 1er mars 1948, p. 104).

Le poudingue est immédiatement surmonté par la classique « grauwacke à Orthis », où l'on récolte en abondance des empreintes de Cystidés, de Bryozoaires et de Brachiopodes. Ce premier horizon fossilifère indique, comme on le sait depuis longtemps, le Caradoc.

E. Au-dessus vient une série schisto-calcaire dans laquelle le gothlandien est certainement représenté par une alternance des formations suivantes : schistes altérés très fissiles, parfois ampéliteux, à mauvaises empreintes de Monograptus, et renfermant localement de gros nodules argilo-calcaires fossilifères; calcaires noirs encrinitiques, en petits bancs.

Nodules et Calcaires sont localement très riches en Orthocères, Lamellibranches, Brachiopodes et Monograptidés.

La série se termine par des Calcschistes jaune-verdâtres, de puissance variable, ne renfermant plus que de grandes entroques.

F. Cet ensemble est surmonté par des Calcaires massifs gris, formant généralement corniche; nous conviendrons de faire débuter ici le Dévonien. Le faciès se poursuit jusqu'à des griottes rouges à Goniatites, indiquant le Frasnien. Dans les Calcaires gris subordonnés, il ne semble pas possible d'établir des subdivisions; notons seulement l'existence d'un niveau de Calcaires lités où j'ai récolté des Polypiers et des fragments de Phacops (probablement dévonien moyen). Les griottes sont localement surmontées par des calcaires blancs amygdalins, équivalent possible du Famennien de la Montagne-Noire et d'Espagne.

G. Au Nord et au Sud de Villefranche-de-Conflent, de petits affleurements de schistes psammitiques et de lydiennes ont toujours été rapportés au Dinantien.

H. De gros batholites de Granite hercynien recoupent, et métamorphisent par une auréole de contact les différents termes de cette série, plissée antérieurement à leur mise en place. Ils doivent être soigneusement distingués des granites d'anatexie de la base des gneiss, ainsi que des lames granitiques d'origine tectonique, qui ne comportent évidemment pas d'effet d'auréole.

GÉOLOGIE. — L'Age du Métamorphisme général du Massif de Petite Kabylie (Algérie). Note de M. MICHEL DURAND DELGA, présentée par M. Paul Fallot.

Dans la partie Sud-Ouest du Massif ancien de Petite Kabylie, le Paléozoïque des Beni-Afeur, au Sud-Est de Djidjelli, montre un Gothlandien daté, composé de trois termes. Il repose en discordance sur le socle cristallin, dont il reprend des éléments, en galets. L'âge cambrien-ordovicien du matériel cristallin étant très probable, il s'ensuit que le métamorphisme général de ce massif, antégothlandien, est calédonien.

Le Paléozoïque des Beni-Afeur, découvert par M. Ehrmann, a donné lieu à cinq descriptions de cet auteur. Dans l'une d'elles (¹), il distinguait trois cycles

<sup>(1)</sup> C. R. Congrès géol. intern., Bruxelles, 1922, p. 849.

sédimentaires, précambrien, cambro-silurien, dévonien, séparés par des niveaux de conglomérats soulignant des discordances. Dans l'étude la plus récente (²), M. Ehrmann attribue le sommet de la série métamorphique au Gothlandien, daté par un Monograptus. Ce fossile, supposé provenir des micaschistes quoique recueilli dans un éboulis, a été diversement interprété, et, en dernier lieu, comme M. hemipristis, du Wenlock (³). Sur ce Gothlandien viendrait en légère discordance un Dévonien composé de trois termes, de bas en haut : arkoses, schistes et psammites, calcaires à Orthocères. Le problème de l'âge du métamorphisme n'a pas été abordé par M. Ehrmann, qui le dit seulement antétriasique.

Mes levers détaillés de 1948-1950 effectués dans cette zone me conduisent à

des conclusions différentes, exposées ci-dessous.

Le socle métamorphique de la série des Beni-Afeur comporte, en gros, des gneiss, surmontés par des micaschistes qui admettent à divers niveaux des lentilles d'arkoses métamorphiques.

La série sédimentaire primaire, nettement discordante sur le socle, comprend, de la base au sommet, trois termes : 1° schistes grisâtres (10 à 60<sup>m</sup>);

2º psammites violacés (8 à 20<sup>m</sup>); 3º calcaires blancs (15 à 20<sup>m</sup>).

Le niveau 1 repose sur les diverses assises du substratum, y compris les gneiss, et les ravine parfois. A leur base, les schistes 1 contiennent de rares blocs, mal roulés, de gneiss ou d'arkoses, tous éléments d'origine locale, trop peu nombreux d'ailleurs pour constituer un conglomérat.

Le niveau 2 possède, à sa partie moyenne, un horizon à Graptolithes, découvert en ma présence par M. L. Duplan. Les formes déjà déterminées, sous la bienveillante direction et avec le concours de M. G. Waterlot (Monograptus convolus, M. communis, M. intermedius, Rastrites approximatus var. Geinitzi, R. longispinus) datent le sommet du Llandovery moyen (Zone 20 d'Elles et Wood). Le niveau 3 montre, outre des représentants de divers groupes, les innombrables Orthocères déjà signalés par M. Ehrmann.

Cette série sédimentaire primaire, subhorizontale, est recouverte en discordance par de l'Oligocène, largement transgressif. Aussi apparaît-elle, au bord Sud-Ouest du synclinal numidien des Beni-Afeur, comme un mince liseré, allongé du Nord au Sud sur moins de 2<sup>km</sup> pour les niveaux inférieurs, sur un peu plus de 500<sup>m</sup> pour le niveau supérieur.

Ces observations permettent d'énoncer des conclusions importantes :

A. La présence d'assises gothlandiennes non métamorphiques est établie en Petite Kabylie. — La formation est constituée par des couches peu épaisses, concordantes entre elles, d'une série continue, appartenant, pour son niveau moyen,

(2) Notice explicative, feuille Tamesguida 50000°, 1947.

<sup>(3)</sup> H. et G. Termier, Bull. Serv. Carte géol. Algérie, 1re série, nº 11, 1950, qui donnent toute la bibliographie relative à ces questions.

au Llandovery, ainsi caractérisé pour la première fois en Algérie. Le niveau inférieur doit représenter l'extrême base du Gothlandien. Sauf confirmation des espèces citées par M. Ehrmann comme provenant des calcaires à Orthocères, supposés par lui dévoniens, il ne paraît pas exclu que le niveau 3 soit encore gothlandien. Car, ainsi que l'a souligné M. Blumenthal (4), son faciès est identique à celui des formations gothlandiennes de toute la Méditerranée occidentale (Sardaigne, Andalousie, Région de Ceuta et Massif des Bocoya dans le Rif espagnol) et même des Alpes Carniques.

B. Une discordance antérieure au dépôt du Gothlandien inférieur est mise en évidence en Afrique du Nord. — La coordination de mes observations me conduit à penser que dans la série métamorphique rentrent du Cambrien et de l'Ordovicien. En particulier, la puissante série de cipolins, intercalée dans la série gneissique, a beaucoup de chances de représenter les calcaires et dolomies du Géorgien, bien connus en Sardaigne et au Maroc. La phase orogénique, antérieure à la transgression gothlandienne, serait donc d'âge calédonien ancien.

C. Le métamorphisme général de cette région a pris fin avant le dépôt du Gothlandien. — Le fait est attesté par l'absence de métamorphisme dans le Llandovery daté, et surtout par l'existence, à sa base, de galets formés de gneiss de la série cristallophyllienne, sur laquelle il repose en discordance manifeste. Le métamorphisme n'est donc pas postérieur au cycle calédonien.

Par extension, il est permis de préciser l'âge du métamorphisme général des Massifs Kabyles, supposé, selon les auteurs, ou antécarbonifère ou tertiaire. Mes conclusions, établies pour le quart Sud-Ouest de la Petite Kabylie, peuvent être étendues au massif tout entier. Vers l'Ouest, en Grande Kabylie, on a récemment défini sun Ordovicien avec Caradoc encore métamorphique, et un Gothlandien supérieur qui ne l'est pas. Trois hypothèses ont été émises (³) pour expliquer ce fait. Mes observations ci-dessus permettent de retenir l'une d'elles : le métamorphisme serait antégothlandien. Plus à l'Ouest encore, si dans le Massif d'Alger tout est métamorphique, dans le Chenoua on connaît du Dévonien supérieur non touché par le métamorphisme. Dans le Massif bético-rifain, le Gothlandien est le premier terme du Paléozoïque ancien qui soit non métamorphique et daté.

Conclusion. — La région des Beni-Afeur révèle une série gothlandienne jusqu'ici méconnue et désormais bien datée, déposée après une phase ancienne de l'orogenèse calédonienne. Cette phase a suivi de près la fin de la mise en place du métamorphisme général de Petite Kabylie. Il semble possible d'étendre cette conclusion à l'ensemble du domaine ancien kabylo-bético-rifain, « bourrelet liminaire du continent africain ».

<sup>(\*)</sup> Bol. Inst. geol. e min. Espana, 14, 1937, p. 199-325.

GÉOLOGIE. — Sur la découverte de fossiles aux « pyramides calcaires » (Haut Val d'Aoste) et aux étroits du Saix (Tarentaise) et sur ses conséquences. Note de M. Reynold Barbier, transmise par M. Maurice Gignoux.

Prolongeant vers le Nord-Est mes études antérieures sur la zone subbriançonnaise (1), j'ai pu étudier, récemment, les « Pyramides calcaires » (situées à 1km à l'Est du Col-frontière de la Seigne) dont les calcaires avaient,

jusqu'ici, été attribués au Trias par S. Franchi (2), (3).

Or, au pied de la paroi méridionale, des dalles présentant des zones de calcaire gris finement spathique, à patine rousse caractéristique, m'ont fourni (à 500<sup>m</sup> au Sud-Ouest des chalets de l'Alpe inférieure de la Lex Blanche) plusieurs rostres de Bélemnites et diverses sections ou moules d'Ammonites. Ces fossiles, malheureusement indéterminables spécifiquement, me permettent cependant d'affirmer que les calcaires des « Pyramides » ne sont pas triasiques.

Mais, de plus, il ne s'agit pas là d'un simple anticlinal (2), mais de deux lames complexes (correspondant aux deux pyramides) où l'on peut distinguer

(à partir des terrains les plus anciens):

1° des quartzites blancs, grisâtres ou verts, souvent à galets de quartz (anagénites) du Trias inférieur;

2º des calcaires dolomitiques gris, à patine blanchâtre, souvent accompagnés de pseudobrèches (Trias moyen);

3° des gypses et cargneules (en contact anormal, mais probablement du Trias supérieur comme en Tarentaise);

4º des calcaires, en dalles ou plaquettes, gris noir à la base, puis clairs, massifs et largement cristallins, contenant, vers le haut, les dalles fossilifères;

- 5° des brèches calcaires, massives, grises à patine jaune, à éléments de dolomies triasiques et de calcaires cristallins, dont la base est souvent rubéfiée (lacune ou même émersion);
- 6° La grande série de schistes, grès et brèches du « synclinal de Courmayeur », transgressive soit sur les calcaires, soit sur les brêches (« zona delle pietre verdi » de S. Franchi ou « Flysch » de H. Schœller).

On a donc là une série stratigraphique tout à fait identique à celle de la Tarentaise voisine (1), (1). Par comparaison, on est en droit de considérer les « calcaires des Pyramides » comme liasiques et les brèches superposées comme

<sup>(1)</sup> Les zones ultradauphinoise et subbriançonnaise entre l'Arc et l'Isère (Mém. Carte géol. Fr., 1948).

<sup>(2)</sup> I giacimenti di antracite nelle Alpi occidentali (Mem. Carta geol. Italia, 12, fig. 2, p. 29, Roma, 1903).

<sup>(3)</sup> S. Franchi et A. Stella, Carta geologica d'Italia al 100 000, folio 27, Monte Bianco, 1912.

<sup>(\*)</sup> La Nappe de l'Embrunais au Nord de l'Isère (Bull. Carte géol. Fr., nº 175, 33, 1929).

Jurassique moyen ou supérieur, équivalent des brèches du Télégraphe et du Niélard (1).

Depuis, j'ai trouvé dans les calcaires des « Étroits du Saix », entre Moûtiers et Bourg-Saint-Maurice, où l'on ne connaissait que de rares Bivalves (\*) et (\*), une grosse empreinte d'Ammonite, à allure d'Ariétite, dans les couches tout à fait analogues à celles des « Pyramides calcaires ». Ainsi se trouve confirmé l'âge liasique des calcaires cristallins de Tarentaise, déjà démontré antérieurement [voir (\*), (\*), (\*)].

De ces faits nouveaux on peut conclure:

a. que les calcaires cristallins des « Pyramides calcaires » ne sont pas triasiques comme on le pensait jusqu'ici, mais liasiques et qu'il en est sans doute de même pour les calcaires analogues que j'ai pu observer dans le Haut Val d'Aoste et qui sont, partout, attribués au Trias (3);

b. qu'il y a, de ce fait, une identité complète entre la « Nappe des Brèches de Tarentaise », telle que je l'ai définie antérieurement (¹), et la zone de Courmayeur;

c. que ces faits doivent s'étendre également au Val Ferret suisse, où ont été récemment trouvées des Gryphées dans des couches analogues (6).

Nous rejoignons ainsi l'idée de H. Schœller (\*), suivi par F. Hermann (7) d'une zone unique partant de Tarentaise pour atteindre le Val Ferret suisse à travers le Val d'Aoste, mais avec des arguments nouveaux et différents. Ainsi que le pensait M. Gignoux (\*), c'est la zone subbriançonnaise, mais sa partie la plus externe seulement, comme je le montrerai dans une prochaine étude plus détaillée.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Action des acides 2.4-dichloro-phénoxy-acétique et 2.5-dichloro-thio-acétique sur les propagules de Marchandia polymorpha L. Note (\*) de M<sup>ne</sup> Jacqueline Rousseau, présentée par M. Paul Becquerel.

Les acides 2.4-dichloro-phénoxy-acétique et 2.5-dichloro-thio-acétique induisent des réactions de croissance spéciales sur les propagules de *Marchandia polymorpha* L.

L'action bien connue, de l'acide 2.4-dichloro-phénoxy-acétique sur les plantes

<sup>(5)</sup> W. Kilian et J. Révil, Études géologiques dans les Alpes occidentales (Mém. Carte géol. Fr., 1, 1904 et 2, fasc. 2, 1912).

<sup>(°)</sup> W. Nabholz, Gryphæenfunde in den Schistes lustrés. Serien Bündens und des Wallis (Ecl. geol. Helv., 36, n° 2, 1943, p. 224).

<sup>(7)</sup> Carta geologica delle Alpi Nord-Occidentali al 200 000 (Ufficio Carto, Milano, 1937).

<sup>(8)</sup> Géologie stratigraphique (4º édit., Paris, 1950).

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

supérieures nous a conduit à étudier l'action de cet acide et de l'acide 2.5-dichloro-thio-acétique sur les propagules de Marchandia polymorpha, et à la comparer à celle des hétéroauxines classiques du type des acides indol  $\beta$  acétique et  $\alpha$  naphtalène acétique (1)(2).

Les cultures ont été faites en boîte de Pétri, sur papier filtre imbibé des solutions actives aux concentrations de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-9</sup>. Elles ont été comparées à

des cultures témoins de même âge.

Pour l'acide 2.5-dichloro-thio-acétique les résultats sont les suivants: 10<sup>-5</sup>, 2° jour, 2 à 5 rhizoïdes dorsaux dans 25 % des propagules, 4° jour, 5 à 17 rhizoïdes dorsaux dans 85 % des propagules; 10<sup>-6</sup>, 5° jour, 1 à 4 rhizoïdes dorsaux dans 10 % des propagules. Ces rhizoïdes ont été éphémères; ils ont disparu 15 à 20 jours après leur apparition.

L'acide 2.5-dichloro-thio-acétique a aussi modifié le mode de croissance des propagules. Aux concentrations de 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-6</sup> l'allongement des propagules traités a été d'environ 20 % supérieur à celui des propagules témoins, pendant les huit premiers jours; puis la vitesse de croissance est devenue égale à celle des témoins. La concentration de 10<sup>-5</sup> a provoqué une croissance du thalle par dichotomies répétées (fig. 1 et 2).



Marchantia polymorpha: propagules àgés de 45 jours. 1, propagule témoin; 2, propagule traité par l'acide 2.5-dichloro-thio-acetique à 10-5; 3, propagule traité par l'acide 2.4-dichloro-phénoxy-acétique à 10-4; 4, propagule traîté par l'acide 2.4-dichloro-phénoxy-acétique à 10-6; 5, zone des initiales d'un propagule témoin; 6, massifs muriformes avec poils chlorophylliens sur le bord des extrémités d'un propagule.

Pour l'acide 2.4-dichloro-phénoxy-acétique, les résultats sont les suivants: 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-5</sup>, 2° jour, 5 à 15 rhizoïdes dorsaux dans 70 % des propagules; 4° jour, 12 à 25 rhizoïdes dorsaux dans 98 % des propagules; 10<sup>-6</sup>, 4° jour, 3 à 8 rhizoïdes dorsaux dans 40 % des propagules; 10<sup>-7</sup>, 4° jour, 1 à 7 rhizoïdes dorsaux dans 10 % des propagules. Les rhizoïdes dorsaux obtenus avec l'acide 2.4-dichloro-phénoxy-acétique ont aussi été éphémères; mais leur vie a été plus longue. Ils ont persisté 30 à 35 jours.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 230, 1950, p. 675-676.

<sup>(2)</sup> Travaux du Laboratoire de Botanique, Poitiers, 1950.

Aux concentrations actives (10 ' à 10-6) l'acide 2.4-dichloro-phénoxyacétique a exercé pendant les huit premiers jours une action accélératrice sur la croissance (augmentation de 25 %). Puis la croissance a été ralentie et, le 20° jour, elle s'est arrêtée. Après 45 jours de culture, la longueur des propagules cultivés aux concentrations de 10-4 et 10-5 et de 40 % de ceux cultivés à 10-6 était seulement d'un tiers de celle des témoins. La croissance n'a pas été le résultat d'une division cellulaire, mais d'une augmentation de la longueur des cellules de la zone des initiales. L'allongement de ces cellules a été trois fois plus grand que celui des cellules témoins de même âge. Cet allongement n'a pas été indéfini, il s'est arrêté le 20° jour. L'orientation de la croissance est polarisée; c'est elle qui donne aux propagules leur aspect cruciforme caractéristique (fig. 3 et 4). Au moment où les cellules ont cessé de s'allonger, nous avons observé que les cellules des bords devenaient turgescentes et apparemment plus chlorophylliennes. Vers le 30° jour, aux extrémités incurvées des propagules, nous avons vu apparaître des massifs muriformes très turgescents. Peu à peu, ces massifs se sont étendus à la périphérie des propagules; quelquesuns se sont également différenciés sur le thalle un peu au-dessous du point végétatif et dans la zone des cellules-mères des rhizoïdes. Ces massifs étaient formés de cellules rondes, turgescentes (3 à 4 fois plus grandes que les cellules-témoins de même âge de la zone des initiales) (fig. 5 et 6).

Certaines cellules de ces massifs se sont allongées en donnant des poils chlorophylliens unicellulaires. Des poils analogues (15 à 30) sont apparus sur le thalle. Ces poils spéciaux sont différents des rhizoïdes par la présence de chloroplastes nombreux riches en amidon. A la concentration de 10<sup>-6</sup> les massifs muriformes sont moins fréquents et 60 % des propagules, le 45° jour, ont des formes qui rappellent celles obtenues avec l'acide 2.5-dichloro-thioacétique (fig. 4). Enfin, sur les propagules fortement intoxiqués par l'acide 2.4-dichloro-phénoxy-acétique, nous avons observé des réactions de dégénérescence cellulaire sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

Comparée à l'action des substances de croissance précédemment étudiées, celle de l'acide 2.4-dichloro-phénoxy-acétique présente des caractères spéciaux.

PHYSIOLOGIE. — L'hypothermie et la glycémie asphyxique. Note de MM. Jean Giaja et Momčilo Stefanović, présentée par M. André Mayer.

L'hyperglycémie et la glycosurie asphyxiques font défaut si l'on empêche par une température ambiante suffisamment élevée l'organisme de se refroidir au cours de l'asphyxie.

Dans l'asphyxie lente par confinement, le niveau de la glycémie s'élève et le sucre passe dans l'urine. C'est le phénomène depuis longtemps connu de la glycosurie asphyxique. Des deux facteurs pouvant être invoqués : la baisse de

la concentration de l'oxygène et l'élévation de la concentration de l'acide carbonique, c'est cette dernière qui est responsable de l'hyperglycémie asphyxique. Cordier (¹) l'a démontré par ses expériences sur le Chien. Chez le Rat nous avons constaté dans l'asphyxie par confinement une hyperglycémie intense pouvant dépasser de 160 % la glycémie normale, tandis que dans le cas où l'atmosphère confinée est débarrassée du gaz carbonique à mesure qu'il se produit, cette asphyxie hypoxique, même lorsqu'ellé est très prononcée, ne produit en général que de faibles variations du taux du sucre sanguin. Enfin, en confinant le Rat dans une atmosphère riche en oxygène, on constate également l'apparition de l'hyperglycémie, qui dans ce cas ne peut être attribuée qu'à l'accumulation du gaz carbonique puisque l'atmosphère confinée est à la fin de l'expérience encore suroxygénée.

Par conséquent, il est bien établi que dans l'asphyxie par confinement c'est l'acide carbonique qui est responsable de l'hyperglycémie. Toutefois, en plus de ces deux facteurs en rapport avec le confinement, diminution de l'oxygène et augmentation du gaz carbonique, il y a un troisième facteur accompagnant régulièrement les deux premiers si l'on ne prend pas soin de l'éliminer : c'est l'hypothermie.

Dans l'asphyxie lente par confinement, avec ou sans absorption de gaz carbonique, l'hypothermie apparaît dans les conditions habituelles de température ambiante. Ayant constaté l'importance de l'hypothermie dans la manifestation de plusieurs phénomènes qu'elle accompagne : hémorragies, effets de l'insuline, intoxication oxycarbonique, résistance à l'asphyxie, à l'urémie expérimentale et autres (2), nous nous sommes demandé si elle n'interviendrait pas également dans le mécanisme de l'hyperglycémie asphyxique. L'expérience justifia cette supposition : si l'on procède à l'asphyxie lente par confinement, de la même façon que plus haut, avec la seule différence que la température ambiante soit assez élevée pour empêcher l'apparition de l'hypothermie, on constate que l'asphyxie ne produit plus d'hyperglycémie. Au lieu de l'hyperglycémie intense de l'asphyxie avec hypothermie, on ne constate en général que de faibles variations dans les deux sens du taux du sucre sanguin, comme le montrent les valeurs suivantes, le premier des deux chiffres concernant la glycémie avant l'asphyxie, le second la glycémie dans l'asphyxie sans hypothermie: 102-124; 100-100; 91-104; 87-82; 136-181; 94-60; 109-112; 80-102; 117-70; 95-72. Dans l'asphyxie avec hypothermie la glycémie de nos rats était de 200 à 290 ms %. Par conséquent, l'hyperglycémie asphyxique du Rat est due à la fois au gaz carbonique et à l'hypothermie. Sans accumulation de gaz carbonique il n'y a pas d'hyperglycémie asphyxique, mais ce facteur n'a une

<sup>(1)</sup> Ann. de Physiol., 9, 1933, p. 87-138.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 225, 1947, p. 436-437.

action manifeste sur le niveau du sucre sanguin que si le niveau de la température de l'homéotherme est abaissé.

Sans aborder la question du rôle de l'hypothermie dans le mécanisme de l'hyperglycémie, nous ferons la remarque suivante d'ordre général. Un homéotherme qui a été obligé d'abaisser le niveau normal de sa température se trouve, par suite du dérèglement de son homéothermie et de la mise en jeu des mécanismes parant à ce trouble, dans un état physiologique particulier. Aussi l'hypothermie qui apparaît dans diverses interventions physiologiques ne doit pas être considérée uniquement sous le rapport de l'effet thermique d'une variation de température, souvent peu importante, mais aussi sous celui d'une modification de l'état physiologique, ainsi qu'il ressort des exemples que nous avons donnés.

PHYSIOLOGIE DE LA NUTRITION. — Mécanisme glycostatique de la régulation de la nutrition. II. Mécanisme de correction par compensations à long terme. Note (\*) de M. Jean Mayer, présentée par M. André Mayer.

Dans une Note antérieure (†), j'ai montré que le mécanisme dont dépend l'ajustement à court terme des entrées et des sorties d'énergie dans l'organisme est sous la dépendance de la glycémie. Dans la présente Note j'étudierai le mécanisme de compensation à long terme.

Ce mécanisme repose essentiellement sur les variations du taux du glycogéne hépatique. Normalement, c'est-à-dire en l'absence de décharge d'adrénaline, l'hydrolyse du glycogène ne suit pas la vitesse d'utilisation du glucose sanguin; et c'est ce qui permet l'existence du mécanisme de régulation à court terme. Mais à une diminution relative de la teneur du foie en glycogène correspond une diminution chronique de la glycémie.

Tout facteur opérant à long terme qui tend à maintenir une teneur en glycogène hépatique élevée et relativement constante, tel par exemple qu'une ration riche en protéines, tend à diminuer la consommation énergétique.

La diminution du glycogène hépatique a l'effet inverse.

Lorsque des animaux ont été soumis à des jeûnes de durées variées, la teneur de leur foie en glycogène diminue. Les animaux laissés alors à eux-mêmes se suralimentent. Cette suralimentation ne cesse que lorsque la teneur en glycogène hépatique est redevenue normale.

Une injection d'adrénaline provoque une hyperglycémie immédiate et cause une diminution, sinon une disparition de l'appétit. Mais cette hyperglycémie

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 231, 1950, p. 652.

est due à l'hydrolyse du glycogène hépatique et s'accompagne d'une diminution du taux de glycogène dans le foie. Alors apparaît une augmentation prolongée de l'ingestion d'aliments énergétiques.

Au cours d'une infection provoquée, les variations journalières de la glycémie subsistent et l'animal prend spontanément « des repas »; mais ils sont insuffisants et le bilan énergétique se solde par un déficit calorifique. La teneur en glycogène du foie diminue. Durant la convalescence, l'ingestion de calorique est supérieure à la normale jusqu'à ce que la teneur du foie en glycogène ait regagné son niveau habituel.

Au fur et à mesure du développement d'un jeune animal, la teneur du foie en glycogène, extrêmement basse au départ, augmente progressivement. La consommation de calorique (mesurée par rapport au poids) diminue en raison inverse de l'augmentation de la teneur en glycogène du foie de l'animal. Chez le Rat, la consommation calorifique journalière caractéristique de l'adulte est atteinte et maintenue vers l'âge de 60 jours, âge qui correspond aussi à la stabilisation du taux du glycogène hépatique. Tandis que la nature de la ration, et en particulier des hydrates de carbone et des graisses, influence profondément l'ingestion de calorique journalière des jeunes animaux (les fortes teneurs en sucre la diminuent, les fortes teneurs en graisse l'augmentent), ce phénomène disparaît lorsque les réserves hépatiques de glycogène sont suffisantes pour rendre la glycémie moins dépendante de l'apport fréquent de substances glycogéniques. Les graisses épargnent alors une quantité équivalente de sucres et l'hydrolyse du glycogène se poursuit normalement pendant que s'effectue le métabolisme.

Signalons enfin que chez les souris héréditairement obèses étudiées par l'auteur (²), le taux de glycogène hépatique est extrêmement bas en comparaison de celui qu'on trouve chez les animaux non obèses de la même lignée.

L'existence de ce mécanisme homéostatique fondamental que nous avons étudié chez les Mammifères n'est sans doute que le produit de l'évolution d'une caractéristique générale de toute matière vivante. Les variations du taux de glucose et, indirectement, du glycogène, conditionnent probablement l'excitabilité de toutes les cellules vivantes, sans doute grâce aux déplacements d'ions (potassium en particulier), causés par les variations du taux de phosphorylation qu'elles entraînent. (Un cas particulier est celui de la musculature gastrique : une augmentation de la glycémie semble diminuer, une diminution augmente l'amplitude des contractions.) Ainsi se trouverait démontrée, une fois de plus, l'identité fondamentale, mais la complexité croissante des mécanismes dans le règne animal de l'Amibe à l'Homme.

<sup>(2)</sup> J. MAYER et M. W. BATES, Science (sous presse).

BIOLOGIE DES INSECTES. — Phénomènes de tolérance et de résistance à l'arséniate diplombique chez Rhynchites cœruleus de Geer (Col. Curculionides). Note (\*) de M<sup>me</sup> GILBERTE GUENNELON-AUBANEL et M. PIERRE GRISON, présentée par M. Émile Roubaud.

L'adulte du Coléoptère Rhynchites cœruleus présente, après la mue imaginale et avant l'hibernation, une « tolérance » individuelle à l'égard de composés arsénicaux habituellement toxiques en pulvérisations printanières. Le poison, utilisé à doses assez élevées, paraît exercer un « effet répulsif » sur l'Insecte.

Dès 1896, E. H. Forbusch et C. H. Fernald (¹) observèrent que des chenilles du Bombyx Lymantria dispar L. pouvaient absorber une quantité relativement appréciable d'arsénic, en s'alimentant de feuillage recouvert d'une solution des composés arsénicaux habituellement utilisés comme insecticides d'ingestion. Plus tard, F. L. Campbell (²) essaya, sans succès, de démontrer des phénomènes de tolérance individuelle (³) à l'arsenic, chez le Ver à soie. Les auteurs attribuaient plutôt les cas de résistance au toxique à des phénomènes de répulsion ou de diminution d'appétit, dépendants ou non l'un de l'autre, comme le signalent les travaux de W. Moore (¹) sur le Hanneton japonais, Popillia japonica Newn.

En fait, malgé la longue période de plus d'un demi-siècle pendant laquelle les composés arsenicaux furent les insecticides les plus couramment utilisés, avant l'apparition des composés organiques de synthèse, nous restons assez mal renseignés sur les mécanismes de l'intoxication arsenicale chez les Insectes. Les travaux de D. E. Fink sur les modifications de l'activité des enzymes digestives (5) et sur le rôle antitoxique du glutathion (6) chez le Doryphore, Leptinotarsa decemlineata Say, présentent à cet égard un intérêt, parmi de nombreux autres.

Nous ne rapportons ici que quelques faits expérimentaux qui se rattachent aux phénomènes cités plus haut, et concernent le Charançonide Rhynchites cœruleus, après la mue imaginale et avant l'hibernation.

Du feuillage de Pommier reçoit une pulvérisation d'arséniate diplombique, titrant 20 % d'As, utilisé d'abord à la concentration de 0,5 % (soit 0,1 %

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> The Gypsy moth, Porthetria dispar L., 1896, 495 p.

<sup>(2)</sup> Journ. Econ. Ent., 19, 1926, p. 516.

<sup>(3)</sup> L'auteur distingue opportunément la résistance individuelle de la résistance raciale, susceptible d'ètre acquise par sélection naturelle.

<sup>(\*)</sup> Journ. Econ. Ent., 15, 1922, p. 67.

<sup>(5)</sup> Jour. Agric. Res., 45, 1932, p. 471.

<sup>(9)</sup> Jour. Écon. Ent., 20, 1927, p. 794.

d'As). Le traitement est effectué au moyen d'une seringue pulvérisant en moyenne 3<sup>ms</sup> de bouillie par centimètre carré de surface foliaire, soit 3° d'As

par centimètre carré.

Les rameaux traités sont introduits, ainsi que 25 insectes, dans un bocal en verre, recouvert d'une mousseline et celui-ci est placé dans une étuve à 20°C et à 90 % d'humidité relative. Cinq jours après la mise en expérience, la mortalité est nulle dans le lot traité à l'arséniate, comme dans le lot témoin et l'alimentation est comparable dans les deux cas.

Nous avons utilisé alors une préparation arsenicale de concentration double (0,2 % d'As) pour comparer le comportement du lot de Rhynchites ayant résisté pendant 9 jours au traitement précédent et d'un autre lot d'individus n'ayant pas encore absorbé de poison. Après 4 jours, la mortalité est restée très faible dans les deux cas: 1 mort sur 23 individus dans le premier lot et aucun mort sur 10 individus dans le second lot. Cependant la prise de nourriture a été très réduite et, fait remarquable, les rameaux ont été très rarement visités par rapport à ceux du lot témoin. Les insectes des lots traités ont repris leur activité normale lorsqu'ils ont été replacés en présence de feuillage frais non traité.

Cette deuxième expérience met en évidence un autre phénomène : la résistance de R. cœruleus à des dépôts assez concentrés d'arséniate diplombique sur la plante hôte, par suite de l'effet répulsif que ceux-ci exercent sur l'Insecte, et par conséquent de la non-ingestion de toxique par l'animal.

En conclusion, pendant une certaine période de son cycle évolutif, le Coléoptère Rhynchites cœruleus de Geer, présente des phénomènes de tolérance individuelle à l'égard de l'arséniate diplombique, pour une dose habituelle d'emploi insecticide; il éprouve une « répulsion » vis-à-vis du même poison utilisé à une dose double.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Les méthodes de dosage des acides ribonucléique et désoxyribonucléique dans les tissus animaux appliquées aux levures de boulangerie. Note de MM. Albert Bourdet, Paul Mandel et Raymond Guillemet, présentée par M. Maurice Javillier.

Un examen des publications récentes révèle une grande diversité dans les principes analytiques utilisés pour le dosage de l'acide ribonucléique (A. R. N.) des levures; par contre, peu de travaux font mention de méthodes permettant un dosage précis de l'acide désoxyribonucléique (A. D. N.). Les résultats publiés s'échelonnent (en pour-cent de levure sèche) de 1 à 7 pour l'A. R. N., de 0,1 à 0,3 pour l'A. D. N. Il est probable que les différences proviennent de la diversité des méthodes analytiques plus que de différences entre les levures.

Bien que, chez les levures, les proportions respectives de l'A. R. N. et de l'A. D. N. soient totalement différentes de celles des tissus animaux, nous

avons utilisé comparativement les méthodes de Schneider (¹) d'une part, Schmidt et Thannhauser (²) d'autre part, consistant à doser spécifiquement les deux acides nucléiques après élimination des fractions phosphorées acidosolubles et lipidiques. La première procède à une extraction trichloracétique à chaud et à un dosage des pentoses correspondants; la seconde à une hydrolyse alcaline douce, une série de fractionnements pour séparer l'A.R.N. de l'A.D.N., puis doser leur phosphore et leurs pentoses respectifs.

Les déterminations ont été effectuées sur sept levures hautes pressées de boulangerie et, à titre comparatif, sur une levure basse de brasserie. Le ribose a été dosé par la réaction à l'orcine, le désoxyribose par celle à la diphénylamine, le phosphore selon la microméthode de Machebœuf et Delsal. La détermination de l'A.R.N. par le ribose a présenté certaines difficultés : il a fallu éliminer des substances parasites formées au cours de la réaction. La comparaison des résultats de chaque méthode a été effectuée sur la base du rapport équimoléculaire de l'acide phosphorique et des pentoses.

Pour l'extrait selon Schneider, comme pour l'hydrolysat alcalin selon Schmidt et Thannhauser, pris individuellement, les bilans des diverses fractions phosphorées étaient en accord avec leur phosphore total. Toutefois, pour un même poids sec de levure, les teneurs en phosphore évaluées dans l'extrait trichloracétique chaud (Schneider) se sont révélées inférieures à celles dosées dans l'hydrolysat alcalin (Schmidt).

Pour l'A. R. N., dans nos conditions expérimentales, la technique de Schneider a donné des valeurs inférieures à celles obtenues selon Schmidt. Dans cette dernière méthode la concordance est satisfaisante entre les valeurs déterminées par le phosphore ou le pentose (erreurs entre ± 0,14 et ±1,7%). La moyenne de ces deux valeurs exprime la teneur des levures en A. R. N. Elle est (en pour-cent de substance sèche) de 8,46 pour la levure de brasserie et comprise entre 7,01 et 8,17 pour les levures de boulangerie. En ce qui concerne l'A. D. N., une première série de dosages effectuée sur les levures fraîches a montré qu'il y avait concordance entre les valeurs obtenues par dosage colorimétrique sur l'extrait selon Schneider et celles fournies par dosage du phosphore selon Schmidt. Après vieillissement des levures, les valeurs d'A. D. N. déterminées selon le premier procédé se sont révélées légèrement inférieures à celles obtenues après dosage du phosphore. Par contre, dans la technique de Schmidt, le dosage colorimétrique de l'A. D. N. sur la fraction acido-insoluble a conduit dans tous les cas à des valeurs inférieures à celles fournies par dosage du phosphore sur la même fraction. Jusqu'à ce que l'on trouve l'explication de cette différence, il semble plus judicieux d'adopter les teneurs obtenues après dosage du phosphore selon

<sup>(1)</sup> J. Biol. Chem., 161, 1945, p. 293, et 164, 1946, p. 747.

<sup>(2)</sup> J. Biol. Chem., 161, 1945, p. 83.

Schmidt, ces valeurs étant en parfait accord avec celles fournies par la détermination du désoxypentose dans l'extrait trichloracétique selon Schneider. On note dans ces conditions: 0,260 pour la levure de brasserie, entre 0,245 et 0,373 ponr les diverses levures de boulangerie (en pour-cent de substance sèche). Le rapport A. R. N./A. D. N. établi d'après les valeurs précédentes est compris entre 21,9 et 29,2 pour les levures hautes de boulangerie; pour la levure de brasserie le rapport est plus élevé (32,5).

Ces résultats appellent les remarques suivantes : la technique de Schneider ne permet pas une extraction quantitative de l'A.R.N. Alors que, dans le cas des tissus animaux, un seul traitement de 15 minutes à 90° C par l'acide trichloracétique à 5 % peut être suffisant pour extraire la totalité des acides nucléiques, le résidu, après quatre extractions, donne encore la réaction à l'orcine.

Les valeurs d'A.R.N. et d'A.D.N. déterminées par nous sont supérieures à celles obtenues antérieurement; elles sont dans l'ensemble en accord avec les résultats publiés par Euler et Hahn (³) bien que les méthodes d'extraction et de fractionnement utilisées par ces auteurs (isolement des acides nucléiques à l'état de sels de lanthane) soient différentes de celles pratiquées ici. Cette étude technique est une préface à l'étude de l'évolution des acides nucléiques pendant la culture industrielle des levures de boulangerie.

Aspergillus niger. Spécificité d'action antitoxique des acides p-amino et p-hydroxybenzoïques. Note de MM. Jean Lavollay et Joseph Neumann, présentée par M. Maurice Javillier.

Auhagen a établi que l'acide p-aminobenzoïque (PAB) exerce une action antixoxique vis-à-vis de certains dérivés p-aminés exempts de soufre de la série des phényl-cétones (¹), aussi bien qu'envers les composés sulfamidés (²). Kuhn et collaborateurs utilisant le même microorganisme (Streptobacterium plantarum) ont confirmé ce résultat (³).

Streptobacterium plantarum est un microorganisme, dont le développement sur milieu synthétique exige la présence d'acide PAB. Mais, comme on sait, l'action antitoxique de cet acide envers les sulfamides s'observe aussi bien chez des espèces cultivables en l'absence d'acide PAB, comme Aspergillus

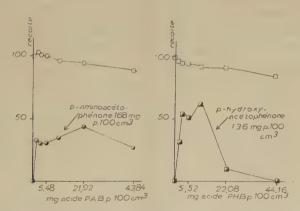
<sup>(\*)</sup> Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., 24 A, nº 28, 1947, p. 1-9 et 25 A, 1948.

<sup>(1)</sup> p-aminobenzophénone, p-aminoacétophénone et p-p'-diaminobenzophénone.

<sup>(2)</sup> Z. Phys. Chem., 274, 1942, p. 48. (3) Ber., 74, 1942, p. 711.

niger (4). Nous avons cherché si l'antagonisme signalé par Auhagen entre l'acide PAB et la p-aminoacétophénone se retrouvait avec cette moisissure.

Aspergillus niger (souche anonyme entretenue au laboratoire) était cultivé sur liquide de Raulin-Javillier, en ballons de 50cm3. Le liquide (25cm3) était additionné de doses croissantes de p-aminoacétophénone, de doses croissantes d'acide PAB ou de mélanges des deux substances. Les ballons, largement ensemencés, étaient placés à l'étuve à 34° C. Après 48 à 97 heures, les mycéliums étaient récoltés en même temps, essorés, séchés à poids constant et pesés. A la concentration de 5<sup>mg</sup> pour 100<sup>cm³</sup>, la p-aminoacétophénone déprime la récolte de 30 %; à la concentration de 80 mg pour 100 cm³, l'inhibition de croissance est totale pendant 48 heures; pour une durée de 58 à 97 heures les concentrations nécessaires à l'inhibition totale sont de 135 à 168mg pour 100cm. L'antagonisme de l'acide PAB est ici très net : l'effet dépressif de 5 à 10 mg de p-aminoacétophénone pour 100° est supprimé par 0,5 à 1 mg d'acide PAB. L'inhibition complète de la croissance (80, 135 et 168mg de p-aminoacétophénone pour 100 cm³) est combattue par l'acide PAB (1 à 40 mg pour 100 cm³), mais le poids de la récolte n'est rétabli qu'à 40% de sa valeur normale. Au-dessus de 40<sup>mg</sup> d'acide PAB pour 100<sup>cm³</sup> la toxicité propre de ce corps intervient. L'inhibition complète de la croissance due à des doses massives de p-aminoacétophénone (210mg pour 100cm²) ne peut pas être levée par l'acide PAB (0,3425 à 87<sup>mg</sup>, 68 pour 100<sup>cm³</sup>; 97 heures de culture).



Le poids de la recolte témoin est pris comme référence (=100). 168mg de p-aminoacétophénone arrêtent tout développement. L'acide PAB, qui, seul, déprime légèrement la récolte, rétablit 40 % de la récolte témoin à la concentration de 22mg pour 100 cm³. 136mg de p-hydroxyacétophénone arrêtent aussi tout développement. L'acide PHB, seul, déprime légèrement la récolte; il rétablit 60 % de la récolte témoin à la concentration de 11mg pour 100 cm³.

La question s'est alors posée de savoir si l'acide PAB manifeste aussi un antagonisme vis-à-vis d'une acétophénone différemment substituée.

<sup>(\*)</sup> A. LWOFF, F. NITTI, Mme J. TRÉFOUËL et V. HAMON, Ann. Inst. Pasteur, 67, 1941, p. 9.

La p-hydroxyacétophénone (5), au-dessus de 120<sup>mg</sup> pour 100<sup>cm²</sup>, supprime toute croissance; l'acide PAB essayé à des concentrations de 0,3425 à 87<sup>mg</sup>,68 pour 100<sup>cm²</sup> est sans action sur l'effet toxique.

On était naturellement conduit à rechercher si l'acide benzoïque parahydroxylé (PHB) manifeste une activité antitoxique vis-à-vis de la p-hydro-

xyacétophénone.

Nous avons trouvé qu'il en est bien ainsi. Par exemple, l'inhibition complète (durant au moins 72 heures) due à 136<sup>ms</sup> de p-hydroxyacétophénone pour 100<sup>cms</sup> est levée par 5,52<sup>ms</sup> d'acide PHB et le développement rétabli à 36, 50 et 52 % de celui du témoin en 60,62 et 72 heures. Au-dessus de certaines doses (11<sup>ms</sup>,04 pour 100<sup>cms</sup>, pour une durée de culture de 72 heures) la toxicité propre de l'acide PHB intervient et s'ajoute à celle de la p-hydroxyacétophénone. Des doses élevées de cette acétophénone (égales et supérieures à 170<sup>ms</sup> pour 100<sup>cms</sup>) ne peuvent plus être combattues par l'acide PHB (de 1, 38 à 44<sup>ms</sup>, 16 pour 100<sup>cms</sup>, en 4 jours de culture).

En outre, de même que l'acide PAB est inactif vis-à-vis de la p-hydroxy-acétophénone, l'acide PHB s'est révélé incapable (aux concentrations de 0,126 à 44<sup>ms</sup>, 16 pour 100 cm<sup>s</sup>) de modifier les effets toxiques de la p-amino-acétophénone.

En résumé, avec Aspergillus niger cultivé sur un milieu artificiel, l'acide PAB se comporte comme un antitoxique de la p-aminoacétophénone et l'acide PHB comme un antitoxique de la p-hydroxyacétophénone. L'action antitoxique de l'acide benzoïque substitué est spécifique. L'acide para-substitué ne se conduit en antagoniste de l'acétophénone que si les deux molécules portent le même substituant en position 4.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Contribution à l'étude de l'action de l'asiaticoside sur le tissu réticulo-endothélial. Note (\*) de M. Pierre Boiteau, M<sup>me</sup> Marie Nigeon-Dureuil et M. Albert Rakoto Ratsimamanga, présentée par M. Roger Heim.

Au cours de recherches antérieures nous avons étudié l'action de l'asiaticoside vis-à-vis des bacilles acido-résistants et en particulier du B. K. (1).

Simultanément nous avons été frappés par l'intensité de la vascularisation que ce produit engendre au niveau du tissu mésenchymateux. La stimulation

<sup>(5)</sup> Le premier échantillon de cette substance nous a été donné par M. Ch. Mentzer; le corps utilisé ensuite a été préparé au laboratoire par M. Georges Martin.

<sup>(\*)</sup> Séance du 12 février 1951.

<sup>(1)</sup> P. BOITEAU, M. NIGEON-DUREUIL et A. RAKOTO RATSIMAMANGA, Comptes rendus, 228, 1949, p. 1165.

est telle que, chez les animaux prépubères on assiste parfois à une accélération de la maturation sexuelle avec congestion des divers organes (poumons, reins, etc.).

Par ailleurs, P. Boiteau et R. Saracino (2) ont remarqué que l'asiaticoside est beaucoup plus actif vis-à-vis de certaines tuberculoses cutanées que pour les autres formes. Il en serait de même pour la lèpre. Ces résultats indiqueraient une action préférentielle sur les tissus cutanés, et réticulo-endothéliale par stimulation de la défense de l'organisme.

Nous avons donc estimé utile d'explorer l'action de ce corps sur le système réticulo-endothélial de l'animal sain. Plusieurs tests servent actuellement à ce sujet, surtout depuis la découverte des sérums orthobiotiques (type Bogomoletz); nous avons choisi la cicatrisation des plaies artificielles du fait qu'elle est facilement contrôlable [E. Lasfargues et A. Delaunay (3); Loiseleur et F. Zajdela (4)].

La technique adoptée a été précisée et mise au point par deux d'entre nous (5). Elle consiste à enlever 10 % de la peau de la surface du corps d'une souris mâle de 20-255, en utilisant des animaux issus d'une même souche connue. Les courbes pondérales et de mortalité (M) sont établies quotidiennement. Le degré de cicatrisation est évalué au 10° et au 20° jours par décalquage de la plaie et pesée de la surface de papier correspondante. L'indice de cicatrisation (I. C.) représente le pourcentage de la surface recouverte par rapport à la surface initiale de la plaie. 40 souris au moins, dont la moitié servent de témoins, doivent être utilisées. L'asiaticoside est appliqué trois fois par semaine, sous forme de pommade à base de vaseline stérile. La quantité appliquée à chaque séance correspond à 0ms, 10 d'asiaticoside.

Voici les résultats de nos expériences :

Durée (en jours),	10.		20.	
	I. C.	M.	I. C.	M.
	(%).	(%).	(%).	(%).
Témoins (20 sujets)	49	20	72	40
Traités (20 sujets)	78	15	89	15

L'asiaticoside possède de nettes propriétés cicatrisantes. Il ne s'agit pas d'un effet purement local, car les mêmes résultats sont obtenus sur des animaux qui reçoivent le produit par injection sous-cutanée bien loin de

<sup>(2)</sup> Médecin Français, 8, 1948, nº 19, p. 251.

<sup>(3)</sup> Ann. Inst. Pasteur, 73, 1947, p. 909.

<sup>(4)</sup> Ann. Inst. Pasteur, 76, 1949, p. 53.

<sup>(5)</sup> M. NIGEON-DURBUIL et A. RAKOTO RATSIMAMANGA (résultats inédits).

l'emplacement de la plaie. L'action générale se manifeste en outre par l'abaissement de la mortalité chez les animaux traités.

L'asiaticoside stimule donc le système réticulo-endothélial et accroît les possibilités de défense de l'organisme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Importance de la position et de la mobilité des groupes nitrés sur l'action antibiotique des dérivés du benzène (1). Note de MM. RAOUL LECOQ et PIERRE LANDRIN, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nos travaux préalables sur les propriétés antibiotiques des alcoxyaminonitrobenzènes et des dinitrophénols, nous ont amenés à penser que ces propriétés étaient dues au groupement NO<sub>2</sub> et que l'activité de ceux-ci se trouvait exaltée par leurs positions relatives (²). Nous nous sommes proposé d'étendre cette étude à de nombreux corps et de rechercher l'influence de la mobilité des groupes nitrés sur l'activité bactériostatique de ceux-ci.

Le groupe nitré fixé au noyau benzénique est d'une stabilité considérable quand il est seul; il reste encore très stable quand il y a deux groupes en position 1.3, position normale des groupements nitrés qui oriente la substitution en méta. Par contre les positions 1.2 et 1.4, plus difficiles à réaliser, s'accompagnent d'une grande mobilité d'un de ses groupes nitrés.

La mesure de la mobilité de NO<sub>2</sub> s'effectue le plus habituellement par action d'une quantité connue de méthylate de sodium, dont on dose l'excès par un acide titré au bout de temps variables permettant de suivre la vitesse de réaction.

Nos premiers essais ont été effectués selon cette technique que nous avons dû rapidement abandonner, en raison de ses inconvénients. Il arrive, pour des groupes très mobiles, que la réaction soit instantanée et que, dans d'autres cas, celle-ci se complique de réactions secondaires fort gênantes. Nous avons préféré substituer l'action de la soude, qui est plus douce, à celle trop brutale du méthylate de sodium. Au lieu de doser l'excès de soude, nous titrons après réaction la quantité de nitrite formée.

Pour ce faire, on mettra par exemple 18 de produit en présence d'une quantité de soude double de celle qui est nécessaire pour éliminer un groupe nitré. D'une part, cette quantité est dissoute dans une petite proportion d'eau ou d'alcool (selon la solubilité du produit essayé). D'autre part, le produit est dissous dans les mêmes conditions. On mélange alors les deux solutions et l'on complète à un volume déterminé, 40° par exemple, en notant très exactement

<sup>(1)</sup> Document retiré du pli cacheté nº 12577, déposé le 11 juillet 1949, ouvert à la demande des auteurs le 12 février 1951.

<sup>(2)</sup> R. LECOQ, P. LANDRIN et J. SOLOMIDÈS, Comptes rendus, 228, 1949, p. 1385 et Acad. Pharmacie, 1949.

le temps où le mélange est effectué. On répartit ensuite le liquide en 10 tubes; puis, au bout de temps échelonnés, on acidifie avec ClH et l'on ajoute un excès d'iodure de potassium. L'iode libéré sous l'action du nitrite est dosé par une solution titrée d'hyposulfite de sodium. Les résultats sont exprimés en pourcentage de départ d'un groupe NO<sub>2</sub> après des temps déterminés.

Parallèlement à ces mesures, qui furent effectuées sur la liste des produits ci-après, nous avons déterminé les dilutions inhibitrices agissant sur des souches sélectionnées de bacille tuberculeux humain et de streptocoques selon les techniques que nous avons précédemment utilisées et précisées. Les résultats obtenus sont schématisés dans le tableau suivant :

	Pourcentage de départ d'un groupe NO <sub>2</sub> au bout		Dilutions inhibitrices sur		
Nom du produit.	de 60 minutes.	Bacille de Koch.	Streptocoque.		
2.4-dinitrophénol	. 7,3	1/ 100 000	1/ 10 000		
2.5 »	. 57	1/1 000 000	1/ 200 000		
3.4 »	. 9,2	1/ 100 000	1/ 10 000		
3.5 »	. 9,2	1/ 100 000	1/ 30 000		
Acide 2.5-dinitrobenzoïque	. 0	inf. à 1/ 10000	1/ 1 000		
» 3.5 »	. 0	inf. à 1/ 10000	inf. à 1/ 10000		
1.3-dinitrobenzène	. 0	1/ 200 000	1/ 30 000		
1.4 »	. 0	1/ 300 000	1/ 300 000		
1.3.5-trinitrobenzène	. 13	1/ 500 000	1/1 000 000		

Les deux premières séries de déterminations furent pratiquées en solution aqueuse, la dernière en solution alcoolique. Précisons que les mesures, faites après 60 minutes pour les dinitrobenzènes, ont été effectuées à nouveau après 3 jours et ont donné les chiffres de 9,9 pour le 1.3 et de 29,7 pour le 1.4.

A la lecture de ce tableau, on constate qu'il existe un rapport très net entre la mobilité d'un groupe NO<sub>2</sub> et l'activité antibiotique. En outre, la position 1.4 apparaît la plus favorable pour les dérivés dinitrés. Si, dans un tel dérivé, on place en 2 un groupement électro-négatif (comme dans le 2.5-dinitrophénol), il semble qu'on augmente la mobilité et par suite la puissance bactériostatique.

C'est ainsi que nous avons été conduits à fabriquer des corps de formule générale :

dans lesquels A peut être un groupement phénol, amine, acide α-éthylénique ou un de leurs dérivés, un alkyl, un halogène, etc.

Parmi ceux-ci, nous avons déjà étudié le 2.5-dinitroacétanilide et le

2.5-dinitrochlorobenzène, ils se sont révélés tous deux grandement actifs. Les dilutions inhibitrices actives sur le bacille de Koch furent respectivement de 1/10<sup>6</sup> et de 1/5.10<sup>10</sup>. Malheureusement, ces produits sont de préparation extrêmement difficile; ils ont cependant l'avantage de venir confirmer notre hypothèse et de montrer qu'elle correspond vraisemblablement à une loi très générale. Le dinitrochlorobenzène, dont l'activité est particulièrement élevée, joint sans doute à la mobilité d'un groupe nitré celle du groupe chloré.

Conclusions. - L'activité antibiotique des dérivés du benzène paraît liée à la

position des groupes nitrés et en rapport étroit avec leur mobilité.

Cette loi générale permet déjà d'envisager une série de produits bactériostatiques di ou trinitrés. La position 1.4 des produits dinitrés paraît la plus favorable, quand on introduit en 2 un groupement électronégatif. Le 2.5-dinitrochlorobenzène se montre, en particulier, doué d'une activité antibiotique considérable.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Activité biologique des combinaisons streptomycineacides gras (¹). Note de MM. François Gros, Michel Machebæuf, Mirko Beljanski, M<sup>mo</sup> Françoise Grumbach et M. Fernand Boyer, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons montré que la streptomycine se combine avec diverses substances : acides gras, acide usnique, héparine, phospholipides, etc. (2), (3). L'étude biologique de ces combinaisons n'étant pas faite, nous l'avons entreprise dans le cas des acides gras.

Préparation de la combinaison streptomycine-acide oléique. — Mélanger 10<sup>ml</sup> d'une solution de sulfate de streptomycine à 10% avec 22<sup>ml</sup> d'une solution d'oléate de sodium à 2%. Le précipité formé est recueilli, puis lavé à l'eau. La combinaison contient 4<sup>mol</sup> d'acide oléique pour une de streptomycine. La constitution est constante tant qu'il reste un excès de streptomycine en solution. La combinaison est donc bien définie. F (décomposition) 160 à 170°. Nous dénommons ce produit oléostreptomycine (O. S. M.). L'étude fut effectuée avec des solutions dans le propylèneglycol (stables à froid, se décomposent à 100°). Lorsqu'une telle solution est ajoutée au milieu de culture, l'O. S. M. forme une émultion stable très fine (simple opalescence si dilution suffisante).

Activité Bactériostatique in vitro. — On compare les activités de solutions équimoléculaires de O. S. M. et de sulfate de dihydrostreptomycine (D. H. S.). Les titrages sont effectués par la méthode des dilutions. Pour Staphylococcus

<sup>(1)</sup> Document retiré du pli cacheté nº 12766 déposé le 27 novembre 1950, ouvert à la demande des auteurs le 22 janvier 1951.

<sup>(2)</sup> RYBAK et GROS, Experientia, 4, 1948, p. 346.

<sup>(3)</sup> RYBAK, GRUMBACH et GROS, Ann. Inst. Past., 77, 1949, p. 237.

aureus, Escherischia coli et Diplococcus pneumoniæ, le pouvoir antibiotique de O. S. M. est supérieur à 20% en moyenne à celui de D. H. S. Pour Mycobacterium tuberculosis (milieu de Dubos ou de Youmans) le pouvoir antibiotique est identique à celui de D. H. S. (Propylèneglycol et oléate aux concentrations qu'ils ont ici n'ont pas d'action décelable sur les cultures témoins). Ces résultats sont en accord avec une récente observation de Bailey (4) d'après laquelle les savons simplement ajoutés au milieu de culture renforcent l'action de la streptomycine, mais Bailey n'a pas envisagé la formation de combinaison entre acides gras et antibiotiques.

Activité in vivo. — Étude effectuée sur la Souris; O. S. M. injecté en solution dans le propylène-glycol sans utiliser plus de o<sup>m</sup>, 3 par animal.

1º Toxicité aiguë (une seule injection par animal):

Doses équivalentes
de streptomycine-base

(µg/g).

D. H. S.

O. S. M.

Pas de symptôme
Mortalité 20 % Mortalité 0

Mortalité 100 % en Pas de symptôme
moins de 4 heures Mortalité 0

Mortalité 100 % en Légère excitation
moins de 4 heures Mortalité o

2° Toxicité chronique. — Six injections (une par jour) de O. S. M. équivalentes chacune à 1600<sup>µs</sup> de streptomycine par gramme d'animal sont bien tolérées (mortalité nulle, faible perte de poids). Or chacune de ces injections aurait représenté 1,6, dose léthale 100 % pour D. H. S.

3° Vitesse d'élimination. — On titre le pouvoir antibiotique du sérum de Lapins [méthode (5)] à des temps divers après une injection équivalente à 100<sup>μg</sup> de streptomycine par gramme. Les résultats sont, une heure après l'injection (équivalence en D. H. S.): 150 μg/ml pour D. H. S. injecté en solution aqueuse, 400 μg/ml pour D. H. S. en suspension dans le propylène-glycol, 30 μg/ml pour O. S. M. dans ce glycol.

Après 24 heures, on ne décèle plus d'activité du sérum dans le cas de D. H. S., tandis que pour O. S. M., on observe encore une forte activité (10 µg/ml) qui se maintient 2 jours, puis baisse lentement (2,5 µg/ml le quatrième jour). Le fait de combiner la streptomycine à l'acide oléique a donc un effet retard considérable; il limite en outre l'élévation dangereuse de la teneur du sang en antibiotique dans l'heure qui suit l'injection.

4º Essais thérapeutiques: Expériences sur la Souris. — a. Mycobacterium tuberculosis (Souche H 37). — L'infection, puis l'examen des lésions au

<sup>(\*)</sup> Bailey et Cavallito et al., Journal of Bacteriology, 60, 1950, p. 269. (5) Chabbert et Sureau, Ann. Inst. Past. 73, 1947, p. 1142.

21° jour furent effectués selon Dubos. Chez les témoins, la mortalité est 30 % et les survivants ont des lésions considérables. Dans le lot traité par D. II. S. et le lot traité par O. S. M. (1<sup>mg</sup> streptomycine-base par animal chaque jour): mortalité nulle, lésions très peu développées, situation identique des deux lots.

b. Diplococcus pneumoniæ. — Chaque Souris reçoit 5000 doses mortelles de bactéries, puis on compare l'action de O. S. M. et de D. H. S. Les doses sont équivalentes à 50<sup>µg</sup> streptomycine-base par animal et par jour pendant 3 jours. Chez les témoins, la mortalité est 100 % à la 48° heure. Chez les animaux traités, la survie moyenne est égale pour O. S. M. et D. H. S. (survie 70 % après 4 jours).

Nous avons obtenu des combinaisons comparables entre la streptomycine

et d'autres acides (undécylénique, isolinoléique, hydnocarpique, etc.)

Conclusions: La combinaison formée dans la proportion de 4<sup>mol</sup> d'acide oléique pour une de streptomycine est beaucoup moins toxique que la streptomycine qu'elle contient et même que la dihydrostreptomycine et cependant son pouvoir bactériostatique *in vitro* ainsi que son action curative chez la Souris (Bacille tuberculeux et Friedlander) sont pratiquement égales à celles de la dihydrostreptomycine.

PHARMACODYNAMIE. — Action du S gaiazulène sur la fibre utérine. Note de MM. Fernand Caujolle et Édouard Stanilas, présentée par M. Léon Binet.

Les carbures azuléniques présentent une structure cyclopentènocycloheptènique d'un type sans équivalent parmi les substances de haute signification biologique jusqu'ici connues. Un diméthylisopropyl azulène, désigné sous le nom de S gaiazulène, le diméthyl-4.9 isopropyl-7 bicyclo-1.5 décapentène-1.3.5.7.9 a été mis à notre disposition dans un grand état de pureté, par M. Naves.

L'un de nous a précédemment indiqué les effets exercés par le S gaiazulène sur l'intestin isolé de cobaye (1). Nous avons étendu nos investigations à la corne utérine isolée de cobaye.

Les organes prélevés après la mort par section du cou étaient gardés en survie à 38°, dans une solution de tyrode oxygénée.

L'insolubilité du S gaiazulène dans l'eau nous a contraints à utiliser un solvant intermédiaire, le monolaurate de polyoxyméthylène sorbitan ou tween 20. Cette solution peut être ensuite diluée facilement dans l'eau. La solution diluée est stable, elle répond à la formule : S gaiazulène 2°m³, tween 20, 1°m³, H<sub>2</sub>O bidistillée q. s. 1000°m³.

<sup>(1)</sup> E. Stanislas, 69° Congrès de l'Association française pour l'Avancement des Sciences, Toulouse, septembre 1950.

Dans des expériences préliminaires, nous avons vérifié que le tween 20 est inactif sur la contractilité de la fibre utérine aux concentrations comprises entre  $0,1^{10}/_{00}$  et  $2^{-0}/_{00}$ .

A la concentration de 10<sup>-5</sup>, le S gaiazulène détermine de façon constante des effets nets; au-dessous de cette concentration, des effets appréciables peuvent encore être mis en évidence avec certains organes de grande réceptivité.

Nous avons considéré les réponses d'organes prélevés sur des cobayes impubères et pubères, et sur des souris gestantes in vivo.

1° Utérus de cobaye impubère. — Les cornes utérines isolées des cobayes impubères n'ont pas généralement de contractions spontanées; l'action du S gaiazulène se manifeste sur ces organes en déterminant une contraction extrêmement rapide et de très grande amplitude (fig. 1).

2º Utérus de cobaye pubère. — On sait que chez ces cobayes l'utérus, en survie, est le siège de contractions spontanées, sans périodicité nette. Selon la corne utérine mise en expérimentation, ou bien le rythme de la motricité sera à peu près seul affecté, ou bien le rythme moteur et le tonus des fibres seront simultanément modifiés.



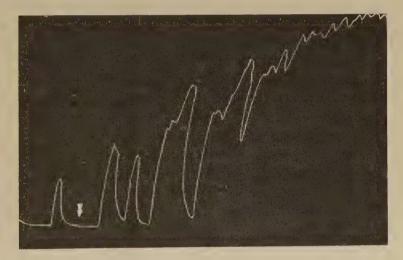


Fig. 1.

Fig. -2.

Fig. 1. — Cobaye impubère; en  $\psi$  S gaiazulène 10-5.

Fig. 2. — Cobaye pubère; en  $\downarrow$  S gaiazulène 10-5; augmentation de la fréquence des contractions et élévation du tonus des fibres.

La fréquence des contractions est toujours immédiatement accrue; leur amplitude n'est modifiée que si il y a une variation du tonus des fibres. Les variations observées se font toujours dans le sens d'une contraction plus soutenue. L'élévation du tonus s'établit progressivement.

Parfois, la présence d'azulène dans le milieu de survie, aux mêmes concentrations qui produisent les effets précédemment décrits, détermine l'apparition

de contractions très amples, suivies de relâchements de moins en moins accusés et tels que l'organe demeure en contracture (fig. 2).

Nous avons constaté qu'il s'établit pour certains organes, immédiatement ou après un certain temps de contact, une succession de contractions qui, à leur maximum d'intensité, donnent une courbe d'enregistrement affectant l'allure d'un palier (fig. 3).



Fig. 3. — Cobaye pubère; en ↓ S gaiazulène 10-5: contractions rythmiques.

3º Action abortive sur la Souris. — Nous avons administré une solution huileuse de S gaiazulène à 50 % par voie intrapéritonéale, à des souris gestantes depuis des temps variables. Presque toutes les injections ont été suivies d'avortement, mais beaucoup d'animaux sont morts au cours de la mise bas, surtout quand le ou les fœtus ne naissaient pas viables. D'autres femelles ont avorté par échelon; ainsi une souris a d'abord rejeté cinq souriceaux qui ont survécu normalement puis, quatre jours plus tard, trois autres fœtus qui semblent être nés au terme normal de la gestation.

L'action du S gaiazulène pourrait peut être expliquer les effets abortifs de certaines préparations végétales, telles que l'absinthe, riches en essences azuléniques.

PHARMACODYNAMIE. — Antagonisme entre l'action curarisante [triiodo éthylate de tri (β-diéthylaminométhoxyl)-1.2.3 benzène] et l'action curariforme (iodure de tétraméthylammonium, acétylcholine, dibromure de décaméthylène bis-triméthylammonium et prostigmine). Note de M<sup>III</sup> France Depierre, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les curarisants de synthèse (type 2559 F ou flaxédil) qui provoquent un bloc neuro-musculaire comme la d-tubocurarine en prévenant l'action excitante de l'acétylcholine au niveau de la jonction myoneurale, manisfestent un antagonisme réciproque vis-à-vis des substances qui interrompent la transmission neuro-musculaire par une action acétylcholinique (type décaméthonium, tétraméthylammonium et prostigmine).

Nous savons que toute une série de corps (1) (2) manifestent, à des doses voisines, des propriétés soit curariformes, soit décurarisantes suivant qu'ils sont administrés à l'animal normal ou curarisé. Nous avons essayé d'élucider

(2) F. Depierre et A. Funcke, Comptes rendus, 230, 1950, p. 2242.

<sup>(1)</sup> W. C. Wescoe, W. F. Riker et M. J. Brothers, J. Pharmacol, 97, 1949, p. 190.

cette dualité d'action en étudiant les interactions entre la plus simple de ces substances, l'iodure de tétraméthylammonium (TMA) et le triiodoéthylate de tri (β-diéthylaminométhoxy)-1.2.3 benzène (2559 F ou flaxedil) dont l'action curarisante est analogue à celle de la d-tubocurarine (³). Nous avons également étendu ces observations à la prostigmine, à l'acétylcholine ellemême et au dibromure de décaméthylène bis-triméthylammonium (décaméthonium ou C-10).

Nous avons déjà montré (2) que le TMA administré au Chat chloralosé, est capable de restaurer la transmission sciatique-gastrocnémien préalablement abolie par le flaxedil; inversement la paralysie provoquée par le TMA est supprimée par le flaxedil; dans ce dernier cas, la décurarisation est complète et définitive alors que dans le premier, elle était le plus souvent transitoire. Ni le chlorure de potassium, ni la prostigmine ne lèvent le bloc provoqué par le TMA. Les propriétés de la prostigmine, abstraction faite de son pouvoir anticholinestérasique, rappellent celles du TMA; en effet, on sait (3) que ce corps décurarise l'animal traité par le flaxedil (3) et que le chlorure de potassium (4) n'antagonise pas son action curariforme. Nos expériences nous ont montré que cette action curariforme apparaît, comme pour le TMA, à la dose de 0,5 à 1 mg/kg et qu'elle est également inhibée par le flaxedil; ici encore la dose efficace de flaxedil est le 1/10 de sa dose curarisante; un effet analogue a déjà été décrit avec le curare (5). Il a été observé (6) qu'après la prostigmine, l'acétylcholine est capable de restaurer l'excitabilité indirecte supprimée par le curare et qu'inversement (7) le curare peut empêcher une dépression neuromusculaire provoquée par l'acétylcholine; le flaxedil semble aussi abréger la durée de la paralysie neuromusculaire provoquée par l'acétylcholine chez l'animal prostigminisé.

Paton et Zaimis ont montré (\*) que l'action curariforme du C-10 n'est pas antagonisée par le chlorure de potassium et la prostigmine. Ces auteurs pensent que cette action sur le muscle strié serait analogue à celle d'une acétylcholine non hydrolysable (\*), (\*); ils ont constaté que la d-tubocurarine ou le flaxedil, injecté avant le C-10, inhibait l'action curariforme de celui-ci mais ils n'ont pu mettre en évidence l'antagonisme de l'action du flaxedil par le C-10. Nos conditions expérimentales nous ont permis d'observer que cet antagonisme existe en réalité: le bloc neuromusculaire provoqué par le flaxedil sur le

<sup>(3)</sup> D. BOVET, F. DEPIERRE, S. COURVOISIER et Y. DE LESTRANGE, Arch. inter. Pharm. Ther., 80, 1949, p. 172.

<sup>(4)</sup> A. Schweitzer et S. Wright, J. Physiol., 89, 1937, p. 384.

<sup>(5)</sup> G. Briscoe, Lancet, 1, 1936, p. 469.

<sup>(6)</sup> A. T. WILSON et. S. WRIGHT, Quater. J. exper. Physiol., 26, 1937, p. 27.

<sup>(7)</sup> G. Briscoe, J. Physiol., 87, 1936, p. 425.

<sup>(8)</sup> Brit. J. Pharmacol., 4, 1949, p. 381.

<sup>(9)</sup> G. A. BUTTLE et E.-J. ZAIMIS. J. Pharm. et Pharmacol., 1, 1949, p. 991.

sciatique gastrocnémien du Chat chloralosé est supprimé par le C-10 et, inversement, le flaxedil lève le bloc provoqué par le C-10; ici encore la dose efficace du flaxedil est égale au 1/10 de la dose curarisante. Dans le premier cas l'action du C-10 ne persiste pas, alors que celle du flaxedil peut durer plusieurs heures; cela explique pourquoi, préventivement, seule l'action du flaxedil a pu être mise en évidence par Paton et Zaimis (8).

La dose de flaxedil qui antagonise l'action curariforme du TMA, de la prostigmine, de l'acétylcholine et du C-10 étant la même et égale au 1/10 de sa dose curarisante, nous nous demandons si cette dose ne correspondrait pas à l'action « lissive » décrite par West (10) pour les agents curarisants.

Les propriétés du TMA, de la prostigmine et du C-10 s'opposent donc à celles du flaxedil sur le muscle strié; toutefois l'iodure de tétraéthylammonium décurarise également la préparation sciatique-gastrocnémien du Chat chloralosé traité par l'un ou l'autre de ces agents.

L'interprétation la plus plausible de nos résultats est que les substances curarisantes (flaxedil) sont capables de s'opposer, non seulement à l'action excitante de l'acétylcholine sur le muscle strié, mais aussi à l'effet paralysant de ce corps (action curariforme). Certains auteurs ont déjà émis cette hypothèse (11); cet antagonisme s'exercerait vis-à-vis de toutes les substances qui se comportent comme l'acétylcholine sur la jonction myoneurale, ce qui est le cas de la prostigmine (14), du TMA et du C-10; en effet Paton et Zaimis (8), (9) ont mis en évidence l'analogie d'action de l'acétylcholine, du TMA et du C-10. Nos résultats confirment les leurs mais, contrairement à ces auteurs, nous avons pu observer un antagonisme réciproque entre le flaxedil et le décaméthonium, ce qui nous permet de penser que le point d'action de ces deux corps est le même.

Les activités curariformes de la prostigmine et du TMA étant voisines, il ne nous paraît pas nécessaire de faire intervenir les propriétés anticholinestérasiques intenses de la prostigmine pour expliquer cette activité.

MICROBIOLOGIE. — Synergie de l'activité thérapeutique antituberculeuse de l'association entre la β-pyridine-aldéhyde-thiosemicarbazone (G 469) et la dihydrostreptomycine. Note de MM. Constantin Levaditi, André Girard, Aron Vaisman, André Ray et M<sup>me</sup> Henriette Chaigneau-Erhard, présentée par M. Gaston Ramon.

Nous avons récemment attiré l'attention sur l'activité curative antituber-culeuse de la  $\beta$ -pyridine-aldéhyde-thiosemicarbazone (G 469) chez la Souris

<sup>(10)</sup> Arch. int. Pharm. Ther., 50, 1937, p. 81.

<sup>(11)</sup> W. F. RIKER, J. C. WESCOE et M. BROTHERS, J. Pharmacol., 97, 1949, p. 208.

tuberculisée par voie intraveineuse (¹). Cette activité s'est révélée nettement supérieure à celle du Tb I de Domagk (²), (³) (p-acétylamino-benzaldéhyde-thiosemicarbazone) et équivalente à celle de la streptomycine. Nous nous sommes demandé si, du point de vue curatif, une synergie existait entre le G 469, d'une part, et la streptomycine, de l'autre; en d'autres termes si l'effet thérapeutique de ces deux médicaments associés dépassait manifestement celui de chacun d'eux utilisé séparément. C'est afin de répondre à cette question, dont l'importance pratique n'est pas discutable, que nous avons effectué les essais qui font l'objet de la présente Note.

Technique. — Des souris sont contaminées avec la souche H 512 de bacilles tuberculeux (injection intraveineuse de 1<sup>mg</sup> d'une culture sur Löwenstein âgée de trois semaines). Un premier lot sert de témoin non traité. Un second est traité, par voie souscutanée, par une dose journalière de 500 U par 20<sup>g</sup> de dihydrostreptomycine (Specia), dose qui, dans nos recherches antérieures, s'est révélée la dose limite douée d'une certaine activité antibacillaire. Un troisième lot reçoit quotidiennement per os o<sup>mg</sup>, 5 par 20<sup>g</sup> de G 469, dose très faiblement efficiente (voir nos travaux antérieurs). Enfin, un quatrième lot est traité journellement, et par les mêmes voies, avec une association de dihydrostreptomycine (500 U) et de G 469 (o<sup>mg</sup>, 5). On note l'incidence des décès et on sacrifie les animaux survivants le 36<sup>g</sup> jour. Examens histo-pathologiques des organes (en particulier du tissu pulmonaire) et appréciation de la teneur bacillaire du poumon (sur coupes). Même notation des résultats, entre o et ∞, que dans nos investigations précédentes.

RÉSULTATS. — Souris témoins. — Mortalité (entre le 15° et le 35° jour) : 80 %; survie : 20 % (le 36° jour).

Lésions pulmonaires : +, 5 %; ++ à  $\infty$ , 95 %.

Taux bacillaire (poumon):  $0 \ a +-10\%$ ;  $++a \infty$ , 90%.

Donc, infection massive et généralement mortelle.

2º Souris traitées par la dihydrostreptomycine. — Dose totale reçue par les souris survivantes : 13 500 U par 208.

Mortalité: 0 %; survie: 100 %.

Lésions pulmonaires : +-, 5%; +++ à  $\infty$ , 95%.

Taux bacillaire (poumon): +-- à +- 35%; + à  $\infty$ , 65% (entre ++ et  $\infty$ , 55%).

A signaler l'intensité des lésions pulmonaires (+++ à  $\infty$ , 95%) et le taux bacillaire également élevé du poumon (+ à  $\infty$ , 65%).

Donc, la dose quotidienne de 500 U de dihydrostreptomycine par 20<sup>8</sup> est juste à la limite de l'activité curative antibacillaire de ce médicament (en dépit de la survie des animaux le 36° jour).

<sup>(1)</sup> C. LEVADITI, A. GIRARD, A. VAISMAN et A. RAY, Comptes rendus, 231, 1950, p. 1174.

<sup>(2)</sup> Domagk, Benisch, Mietzsch et Schmidt, Chemotherapie, 1950, Stuttgart.

<sup>(3)</sup> C. LEVADITI, A. GIRARD, A. VAISMAN et A. RAY, C. R. Soc. Biol., janvier 1951 (sous presse).

3º Souris traitées par le G 469. — Dose totale reçue par les souris survivantes: 13mg, 5.

```
Mortalité (entre le 19<sup>e</sup> et le 35<sup>e</sup> jour) : 50 %; survie : 50 %.
Lésions pulmonaires : entre ++ et \infty, 100 %.
Taux bacillaire (poumon) : +-, 5 %; + à \infty, 95 % (entre +++ et \infty, 90 %).
```

On conclura que le G 469, à la dose quotidienne de 0<sup>m5</sup>, 5 par 20<sup>5</sup>, se révèle faiblement actif (mortalité 50 %, contre 80 % chez les témoins; bacillose identique dans les deux cas). Ajoutons que les chiffres ci-dessus se rapprochent sensiblement de ceux enregistrés antérieurement (3).

4º Souris traitées par l'association dihydrostreptomycine (500 U) et G 469 (0<sup>mg</sup>, 5). — Doses totales reçues par les sujets survivants: 13 500 U de dihydrostreptomycine et 13<sup>mg</sup>, 5 de G 469.

Mortalité (entre le 14° et le 30° jour) : 15 %. Les animaux décédés ne sont pas morts de tuberculose, mais accidentellement. En fait, la mortalité spécifique est de l'ordre de 0 % (survie : 100 %).

```
Lésions pulmonaires : 0 à +--, 50%; + à +++, 50%. 
Taux bacillaire (poumon) : 0 à +-, 85%; + à ++, 15%.
```

Les lésions offraient, dans la plupart des cas, les caractères cicatriciels qui traduisent l'effet des doses réellement efficientes de streptomycine (1000 à 2000 U par 205), à savoir la présence de tout petits follicules lymphocytaires plus ou moins riches en cellules granulo-adipeuses, lesquelles renferment des bacilles involués et hypochromatiques.

Conclusions générales. — Lorsqu'on traite des souris tuberculisées par une association de G 469 et de dihydrostreptomycine, les résultats obtenus sont supérieurs à ceux fournis par ces deux médications utilisées séparément aux mêmes doses, alors inopérantes ou faiblement efficientes.

A 15h45m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>.

R. C.